Magnetochemische Untersuchungen.

INAUGURAL-DISSERTATION

der

Mathematischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

KAISER-WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

PAUL HAUSKNECHT

aus Strassburg im Elsass

1913.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

STRASSBURG i. E.
Strassburger Druckerei u. Verlagsanstalt, vorm. R. Schultz & Co.
1914.

Inhalt.

A. Theoretischer Teil. Seite

Einleitung ... 1
1. Beziehungen zwischen Magnetisierbarkeit und Atomgewicht ... 1
   a) Magnetismus und periodisches System ... 1
   b) Die Reihe des Eisens ... 2
   c) Die seltenen Erden ... 5
2. Beziehungen zwischen Magnetisierbarkeit und chemischen Bindungsverhältnissen ... 8
   a) Einfluß des elektrochemischen Charakters des Hauptelementes ... 9
   b) Einfluß der Valenzstufe ... 10
   c) Einfluß der zweiten Komponente ... 11
      α) gelöste Salze ... 11
      β) Oxyde und Hydroxyde ... 12
      γ) feste Salze ... 13
      δ) Verbindung mit anormalem Magnetismus ... 14
3. Beziehungen zwischen Magnetisierbarkeit und Farbe ... 15

B. Magnetische Messungen.

1. Allgemeines ... 16
2. Einzelne Messungsergebnisse ... 18

C. Präparatives.

1. Titanverbindungen ... 31
2. Seltene Erden ... 34
3. Eisen-, Nickel-, Cobalt-, Mangan- und Kupferverbindungen ... 36

Meinen Eltern.

Herrn Prof. Dr. Wedekind, unter dessen liebenswürdiger Leitung die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, sowie Herrn Prof. Dr. Thiele sei auch an dieser Stelle für das mir während meiner Studien bewiesene Wohlwollen mein wärmster Dank ausgesprochen. P. H.

Theoretischer Teil.

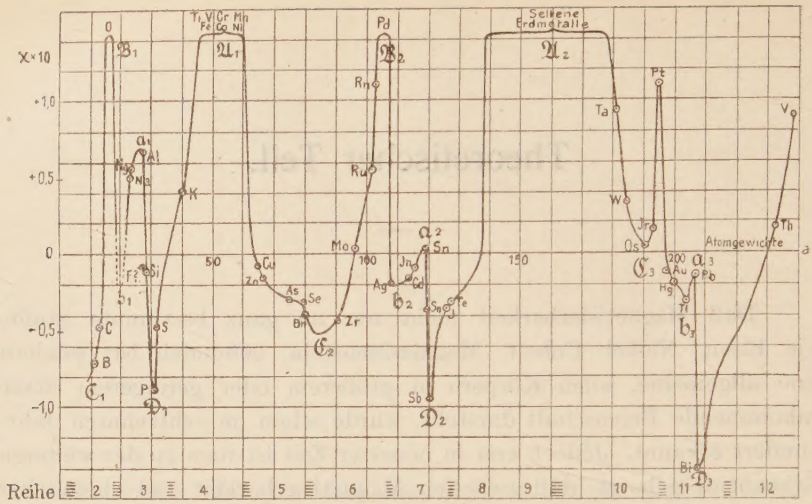
Daß Magnetisierbarkeit nicht nur an ganz bestimmte Stoffe, wie Eisen, Nickel, Cobalt, Magneteisenstein, gebunden ist, sondern eine allgemeine, allen Körpern in größerem oder geringerem Maße zukommende Eigenschaft darstellt, wurde schon im achtzehnten Jahrhundert erkannt. Jedoch erst in neuester Zeit ist man zu der weiteren Erkenntnis gelangt, daß zwischen Magnetisierbarkeit und chemischer Natur der untersuchten Stoffe ganz gesetzmäßige Beziehungen bestehen, sodaß in vielen Fällen bei gegebener chemischen Formel sich die Magnetisierbarkeit einigermaßen voraussagen läßt.

Die so neuentstandene sog. „Magnetochemie" ist jedoch erst im Entstehen begriffen, und trotz der zahlreichen Arbeiten auf diesem Gebiete hat sie sich noch nicht zu einem völlig abgeschlossenen System entwickeln können. Einige der vorhandenen Lücken auszufüllen — vor allem betreffend die Magnetisierbarkeit von Titanverbindungen, seltenen Erden, wasserfreien Salzen, Oxyden und Hydroxyden — bezwecken meine Untersuchungen. Dieselben werde ich am besten in der Form darlegen, daß ich sie in eine möglichst kurze Skizzierung der bisher gewonnenen Resultate einflechte.

I. Beziehungen zwischen Magnetisierbarkeit und Atomgewicht.

a) Magnetismus und periodisches System.

Anschließend an den Satz, daß die Eigenschaften der Elemente (sowohl in chemischer wie in physikalischer Beziehung) periodische Funktionen ihres Atomgewichtes sind [Mendelejeff], hat Honda [Ann. Phys. 32, p. 1044] und nach ihm Owen [Ann. Phys. 37, p. 657] eine Kurve aufgestellt, in der die Atomgewichte als Abscissen, die spezifischen Magnetismen als Ordinaten eingetragen wurden.



Kurve nach Honda.

Trotz vielfacher Unregelmäßigkeiten — meist herrührend von Verunreinigungen (besonders Eisen), von der Unsicherheit in der Wahl der zu verwendenden Modifikation, und der Abhängigkeit des Magnetismus von der Temperatur — zeigt die erhaltene Kurve einen ähnlichen periodischen Verlauf wie etwa die Atomgewicht-Atomvolumkurve von Lothar Meyer, und bestätigt somit aufs glänzendste das Gesetz von Mendelejeff.

Ja, Pascal (C. rend. 147, p. 1290) konnte sogar empirisch zeigen, daß sich bei vielen Elementen der Atommagnetismus mittels einer Exponentialfunktion aus dem Atomgewicht direkt berechnen lasse.

In obiger Honda'schen Kurve werden die Minima eingenommen von den drei nahe verwandten, diamagnetischen Elementen Phosphor, Antimon und Wismut, zwei der Maxima von Sauerstoff und Palladium. In den zwei Hauptmaximis der Kurve befinden sich Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel einerseits, andrerseits die seltenen Erden. — Auf die beiden letzterwähnten Gruppen haben wir hier näher einzugehen.

b) Die Reihe des Eisens.

In der vierten Reihe des periodischen Systems befinden sich, nach Atomgewichten angeordnet, die Elemente Scandium, Titan, Vanadin, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel. Vor allem springt

die Tatsache ins Auge, daß die ferromagnetischen Metalle, also Eisen, Kobalt und Nickel, am Ende dieser Reihe sich vereinigt finden. Das auf Nickel folgende Kupfer ist wieder diamagnetisch, wenigstens als Element (in Salzen ist Kupfer schwach paramagnetisch, z. T. auch diamagnetisch).

Was die Nachbarn des Eisens, nämlich Mangan und fernerhin Chrom anbetrifft, so sind sie nicht mehr selbst ferromagnetisch, liefern aber noch ferromagnetische Verbindungen; so z. B. die magnetischen Chromoxyde Cr_5O_9 und Cr_4O_9 einerseits, die Verbindungen Mn B und Mn Sb und die Heusler'schen Legierungen andrerseits. Die eben genannten fünf Elemente Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel sind überhaupt die einzigen, die als Träger ferromagnetischer Eigenschaften auftreten können.

Gehen wir in der Reihe weiter nach links, so sinkt, nach Owen und Honda, der Magnetismus graduell. Es ergibt sich somit die Beziehung (bei den freien Elementen):

$$Ti < V < Cr < Mn < Fe > Co > Ni > Cu)$$

Eisen steht also als das am stärksten magnetische an der Spitze.

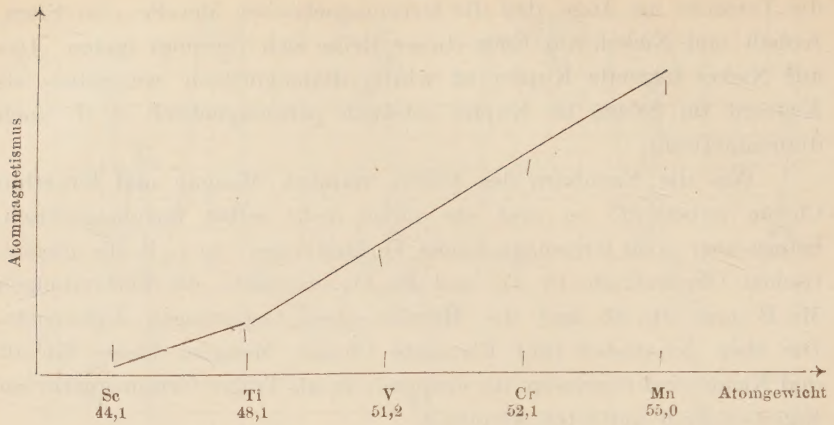
Es ist jedoch zu bemerken, daß die untersuchten Titan- und Vanadinmetalle unrein waren. — Somit wäre die eben genannte Gesetzmäßigkeit nur mit Vorsicht als solche anzuerkennen, wenn nicht die Betrachtung von Verbindungen der genannten Elemente eine ähnliche Beziehung ergeben würde, obgleich hier die absoluten Werte der Magnetisierungskonstanten ganz andre sind als bei den freien Elementen.

Es wurden untersucht Vanadinverbindungen von Horst (Inaug.-Dissert. 1911), Titanverbindungen von mir. Unsrer Erwartung gemäß bestätigte sich bei beiden Metallen die genannte Gesetzmäßigkeit ($Ti < V < Cr$); man hat nur nach Möglichkeit dafür zu sorgen, daß Verbindungen von gleicher Valenzstufe und gleichem Anion (s. u.) zum Vergleich herangezogen werden.

Man vergleiche etwa folgende Reihe und umstehendes Diagramm:

*)	Sc_2O_3	Ti_2S_3	V_2O_3 (Horst)	Cr_2O_3	Mn_2O_3 (Horst)
$\chi\alpha \cdot 10^6 =$	$-0{,}68$	$+87$	$+1\,050$	$+2\,100$	$+3\,300$

* Als geeignete Konstante diente mir bei allen meinen Untersuchungen der Atommagnetismus in Verbindungen, $\chi\alpha$ (d. h. derjenige Bruchteil des Molekularmagnetismus, der einem Grammatom des betreffenden magnetischen Elementes entspricht; s. S. 17); nur dann ist ein einwandfreier Vergleich möglich, da allein atomistische Mengen vergleichbar sind.



Bei Mn_2O_3 ist zu bemerken, daß es als salzartiges Oxyd besonders stark magnetisch ist (s. u.)*, und sich zum Vergleich deshalb nur unvollkommen eignet. Immerhin ist die Gesetzmäßigkeit deutlich zu erkennen.

Ähnlich ist die folgende Reihe:

	Ti S	V S (Horst)	Cr S (Horst)	Mn S
$\chi\alpha \cdot 10^6 =$	440	600	2 390	6 400

(Ti S und VS waren nur in unreinem Zustand erhalten worden).

Bei einigen andern von mir untersuchten Titanverbindungen zeigte sich erwartungsgemäß die Magnetisierbarkeit ebenfalls schwächer als bei den entsprechenden Vanadinverbindungen. Hier sei nur noch nebenbei auf das stufenweise Sinken des Magnetismus mit steigendem Atomgewicht in der Familie des Titan hingewiesen. So fand ich

bei	$Ti O_2$	$Zr O_2$	$Th O_2$
$\chi\alpha \cdot 10^6 =$	5,3	1,3	— 28

Was nun die Fortsetzung der Reihe, vom Mangan ab, nach rechts anbetrifft, so tritt hier insofern eine Komplikation ein, als bei Oxyden und Hydroxyden die Reihenfolge in der Magnetisierbarkeit eine etwas andre ist als bei den betreffenden freien Metallen. So fand ich, geordnet nach steigendem $\chi\alpha$, z. B. bei den Oxyden folgende Reihe:

	Ni^{II}	$<Fe^{III}$	$<Cr^{III}$	$<Co^{II}$	$<Mn^{II}$
$\chi\alpha \cdot 10^6 =$	1 300	2 000	2 100	5 000	5 200

wobei also das Mangan an die Spitze zu stehen kommt, und auch Co und Cr *vor* Fe stehen.

---

* cf. Horst, Inaug.-Dissert. 1911.

Völlig einwandfrei wären solche Untersuchungen allerdings nur, wenn sie mit Verbindungen der gleichen Valenzstufe angestellt worden wären. Dies scheitert jedoch an der Unmöglichkeit, Chromo- und Ferrooxyd rein zu erhalten.

Bei *gelösten* Salzen fanden Liebknecht und Wills jedoch folgende Reihe:

$$Cr^{II} \quad < Mn^{II} \quad < Fe^{III} \quad > Co^{II} \quad > Ni^{II}$$

also mit Fe^{III} an der Spitze. Hiermit übereinstimmend fand ich bei einigen *festen* Salzen die Beziehung:

$$Fe^{II} \quad < Mn^{II} \quad < Fe^{III} \quad > Co^{II} \quad > Ni^{II}$$

womit ebenfalls das Eisen an die ihm zukommende Stelle gelangt.

c) *Die seltenen Erden.*

Das zweite Hauptmaximum in der Honda'schen Kurve wird von den seltenen Erden eingenommen. Da sich dieselben bekanntlich in das Mendelejeff'sche System nicht ohne weiteres einordnen lassen (— wohl aber in die Honda'sche Kurve —), so war es von Interesse zu sehen, ob nicht trotzdem an bestimmten ihrer Eigenschaften eine periodische Beziehung zum Atomgewicht zu erkennen wäre, die es gestattete, die betreffenden Elemente wenn auch nicht mit den übrigen Elementen, so doch unter sich in Beziehung zu bringen. Zu solchen Untersuchungen eignet sich die Magnetisierbarkeit in hervorragendem Maße.

Leider sind die von Owen (loc. cit.) in freiem Zustande gemessenen Erdmetalle (Cer, Erbium, Lanthan) so unrein gewesen, daß die gewonnenen Daten nicht zu verwenden sind. Günstiger gestalten sich die Verhältnisse bei den Oxyden und Salzen, da dieselben fast sämtlich schon in spectroscopisch reinem Zustand dargestellt worden sind.

Als Oxyde sind gemessen von Urbain u. Jantsch (C. rend. 147, p. 1286) Neodym, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium und Scandium, von St. Meyer (Wien, Monatsh. 29, p. 1017) Neoytterbium, Lutetium und Holmium.

Mir selbst standen durch die Liebenswürdigkeit der betreffenden Herren zur Verfügung spectroscopisch reine Oxyde von Cer, Lanthan, Scandium, Yttrium von R. J. Meyer, Erbiumoxyd von Auer von Welsbach, Neodym- und Praseodymoxalat und Samariumoxyd von

Muthmann ; ein außerdem untersuchtes Praseodymoxyd stammte aus der Firma Chenal & Douilhet, Paris, Gadoliniumoxalat von Dr. Wirth, Berlin.

Die betreffenden Erden untersuchte ich fast sämtlich auch als wasserfreie Sulfate, einige auch als Oxalate. Daß sich dabei die Reihenfolge in der Magnetisierbarkeit nicht änderte, bedeutete für mich in gewissem Sinne eine Kontrolle für die Richtigkeit der gewonnenen Resultate.

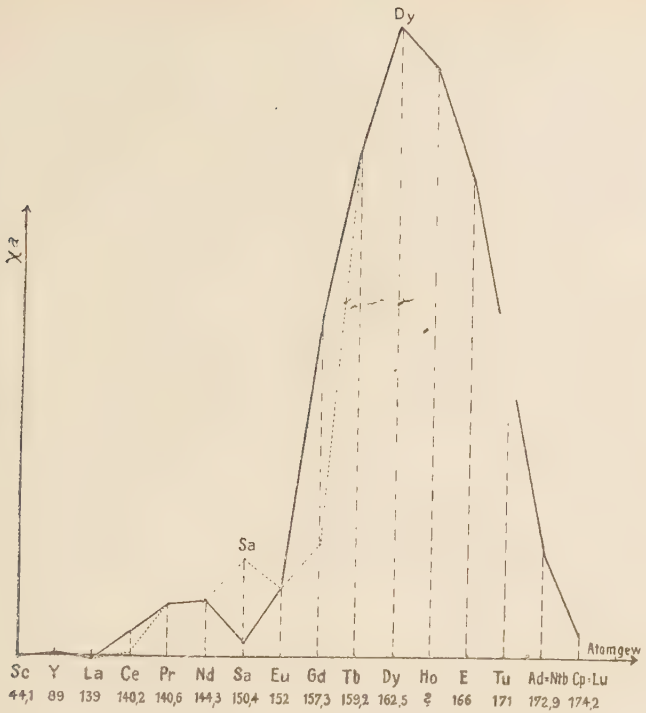
Nach steigendem Atomgewicht erhielt ich folgende Reihe für $\chi\alpha \cdot 10^6$:

	Oxyde	Sulfate	Oxalate
Sc	— 1,2	— 62,5	— 65
Y	+ 8,7	— 57	
La	— 18,3	— 84	
Ce^{III}		+ 2200	
Ce^{IV}	+ 74,4	+ 37,5	
Pr	+ 4740	+ 5100	+ 5000
Nd	+ 5100	+ 5270	+ 5380
Sa	+ 8300		
Gd	+ 9850		+ 9430
Er	+ 40600	+ 36700	+ 35800

Zu bemerken ist hier zunächst, daß Lanthan-, Scandium- und Yttriumverbindungen zu schwach magnetisch sind, als daß die Werte genau sein könnten ; — ferner daß außer obigem Meyer'schen Cerioxyd noch zwei weitere Cerioxydpräparate gemessen wurden, eins aus dem hiesigen, ein anderes aus dem Moissan'schen Laboratorium. Beide wichen in ihrem $\chi\alpha$ beträchtlich von obigem Meyer'schen Präparate ab ; sie sind offenbar unrein.

In Verbindung mit den Werten von Urbain u. Jantsch und denen von St. Meyer können wir nunmehr versuchen, eine Atomgewicht-Atommagnetismus-Kurve der seltenen Erden aufzustellen. Die dazu verwandten Werte der genannten Autoren sind die folgenden :

Urbain u. Jantsch: Oxyd von		Nd	Sa	Eu	Gd	Te	Dy
$\chi\alpha \cdot 10^6 =$		5640	1130	5900	29200	43400	53700
St. Meyer:	Ho		Ntb		Lu		
	50000		9150		1890		



Atomgewicht-Atommagnetismus-Kurve der seltenen Erden.

Aus der Originalarbeit von Urbain u. Jantsch war nicht zu ersehen, ob die dort angegebenen Werte die sog. Magnetisierungskoëffizienten ($\varkappa$) bedeuten, oder die spezifischen Susceptibilitäten $\left(\frac{\varkappa}{\text{Dichte}} = \chi\right)$. Im Anschluß an St. Meyer habe ich mich zu der letzteren Ansicht als zu der wahrscheinlicheren entschlossen; auch lassen sich meine Messungsresultate nur so mit den Urbain'schen vereinbaren.*

Die nebenan entworfene Kurve weist (worauf schon Urbain u. Jantsch hinwiesen) zwei Maxima auf, eins in der Cergruppe, ein zweites in der Yttergruppe. Das letztere ist sehr stark ausgeprägt und gipfelt im Dysprosium. Mein Auer'sches Erbiumoxyd paßt vorzüglich in die Kurve, auf deren absteigendem Aste es sich befindet. Leider sind von dem ihm benachbarten Thulium keine Werte bekannt.

* Nach einer Privatmitteilung von Jantsch sollte es sich trotzdem um $\varkappa$-Werte handeln (?).

Das Maximum der Cergruppe ist weniger scharf. Nach Urbain u. Jantsch sollte es sich beim Neodym befinden, indem das auf letzteres folgende Samarium schwächern Magnetismus aufweist (in der Kurve ausgezogen). Das von mir untersuchte Muthmann'sche Präparat war jedoch bedeutend stärker magnetisch als Neodym, und auch als Europium, sodaß das Maximum beim Samarium zu liegen käme (in der Kurve punktiert). Mit meinem Ergebnis würde es übrigens übereinstimmen, daß sowohl St. Meyer als auch Du Bois u. Liebknecht (s. Meyer, B. B. 33, p. 321) für Samarium Werte erhielten, die größer sind als die von Neodym. Wahrscheinlich sind Verunreinigungen für die abweichenden Werte verantwortlich zu machen.

Das Praseodym erwies sich, im Einklang mit früheren Angaben, auch bei mir als weniger stark magnetisch als Neodym. Was das Cer anbetrifft, so ist nur zu bemerken, daß wegen der Nichtexistenz vom Cerooxyd Ce_2O_3, der Wert für Cerosulfat, der von dem des hypothetischen Ce_2O_3 nur wenig abweichen kann (vergl. bei den andern Erden !), in die Kurve aufgenommen wurde. Cerioxyd CeO_2 ist, wegen der hier abweichenden Valenz des Cers nicht gut verwendbar (in der Kurve punktiert aufgenommen).

Beim Lanthan liegt allem Anschein nach ein erstes Minimum; denn es ist ziemlich stark diamagnetisch, während Cer paramagnetisch ist, und Yttrium ebenfalls ganz schwach paramagnetisch zu sein scheint.

Ein außerdem von mir untersuchtes Gadoliniumoxyd (von Dr. Wirth, Berlin) paßt nicht recht in die Kurve, indem es viel schwächer magnetisch ist als das Präparat von Urbain (Urbain 29000, bei mir 9850 für $\chi\alpha \cdot 10^6$); in der Kurve ist es punktiert eingezeichnet. Nach R. J. Meyer ist es spectroscopisch nicht ganz rein.

II. Beziehungen zwischen Magnetismus und chemischen Bindungsverhältnissen.

Wie schon erwähnt, ist einigermaßen hohe Magnetisierbarkeit gebunden an die Anwesenheit ganz bestimmter Elemente; hingegen bürgt die Anwesenheit eines solchen Elementes nicht umgekehrt dafür, daß die betreffende Substanz auch tatsächlich stark magnetisch sein müsse. Ebenso wie etwa ein Chromogen nur dadurch zum Farbstoff wird, daß seine Farbstoffeigenschaften durch die Gegenwart eines Auxochroms geweckt werden, ebenso sind bei einem magnetischen Element ganz bestimmte Verbindungsverhältnisse nötig, damit der latente Magnetismus sich betätigen kann. So ist z. B. der Magnetismus

eines Metalles im allgemeinen völlig verschieden von dem seiner Salze: Das ferromagnetische Eisen liefert schwachmagnetische Salze, während das unmagnetische Mangan Salze von ebenso hohem Magnetismus bildet als Eisen (s. oben).

Das Auftreten einer chemischen Verbindung hat vor allem insofern einen ausschlaggebenden Einfluß, als dadurch dem Atom des magnetischen Elementes ein ganz bestimmter Zustand, betreffend Valenz und electrochemischen Charakter (d. h. ob Anion oder Kation) zuerteilt wird, der dem freien Elemente nicht eigen ist.

a) Einfluß des elektrochemischen Charakters.

Es hat sich als allgemeine Regel herausgestellt, daß solche Verbindungen, in denen das latent magnetische Metall im Säurerest sich befindet, und zwar speziell nichtionisierbare salzartige Oxyde (und Sulfide) vom Typus des Magneteisensteins, — ferromagnetisch, bezw. relativ stark paramagnetisch, sind.

Hilpert (B. B. 42, p. 2248) untersuchte systematisch sog. Ferrite vom allgemeinen Typus: $Fe_2O_3 + MeO$, und fand sie sämtlich ferromagnetisch, z. T. allerdings erst nach dem Glühen: Ein von mir (zu andern Zwecken) untersuchtes Baryumferrit zeigte in der Kälte etwa die gleiche Magnetisierbarkeit wie freies Ferrihydroxyd:

Ba-Ferrit: $\chi\alpha \cdot 10^6 = 7\,700$ | Ferrihydroxyd: $\chi\alpha \cdot 10^6 = 9\,900$

Nach dem Glühen aber wurde der Körper von einer magnetischen Messerklinge angezogen.

Nach obiger Regel erklärt sich auch der Magnetismus des Magneteisensteins Fe_3O_4: Er ist aufzufassen als Ferroferrit. Ein ferromagnetisches Fe_2O_3 wird von Hilpert als Ferriferrit erklärt.

Umgekehrt lassen sich aus obiger Regel Schlüsse auf die Existenz oder Nichtexistenz solcher salzartigen Zwischenoxyde ziehen. So fand ich für den Magnetismus von Co_3O_4 ($\chi\alpha \cdot 10^6 = 2750$) einen Wert, der zwischen dem von CoO ($\chi\alpha \cdot 10^6 = 5050$) und dem von Co_2O_3 ($\chi\alpha \cdot 10^6$ = etwa 2600) lag; nach obigem hätte es also keinen salzartigen Charakter.

Bei der Reduktion von Titandioxyd mit Wasserstoff (s. S. 33) erhielt ich das Oxyd Ti_3O_5, von relativ hohem Magnetismus:

$\chi\alpha \cdot 10^6$ für $Ti_3O_5 = 608$ für $TiO_2 = 5{,}3$

es darf deshalb als salzartiges Oxyd aufgefaßt werden, etwa $O = Ti - O - Ti - O - Ti = O$. Intermediär entstanden bei dieser Re-

$$\begin{matrix} & & & & & & \| & & \\ & & & & & & O & & \end{matrix}$$

duktion Zwischenprodukte von unregelmäßig auf- und abschwankendem Magnetismus:

	$\chi \cdot 10^6 = 15{,}7$
1. Zwischenoxyd	650
2. „	345
3. „	810
4. $Ti_3 O_5$	608

Dies läßt sich etwa erklären durch Annahme verschiedener intermediär auftretenden komplizierteren salzartigen Zwischenoxyde von unbekannter Zusammensetzung. Eins derselben mag das kürzlich von Ruff (Z. anorg. Ch. 82, p. 373) in seinem elektrischen Ofen erhaltene $Ti_7 O_{12}$ sein (Reduktion mittels Kohlenstoffdampfes).

Versuche, ähnliche Zwischenoxyde auch bei Zirkon und Thor und einigen seltenen Erden zu erhalten, fielen leider negativ aus (s. präp. Teil, S. 34).

b) Einfluß der Valenzstufe.

Beziehungen zwischen Valenz und Magnetismus waren schon früher vereinzelt beobachtet worden. Kürzlich hat Horst (Inaug.-Dissert. 1911) Sulfide und Oxyde von Vanadin, Chrom und Mangan genauer daraufhin untersucht und gelangte zum Ergebnis, daß im allgemeinen mit steigender Valenz des Hauptelementes der Magnetismus graduell abnimmt. Ich setzte diese Untersuchungen fort und fand an mehreren, beliebig herausgegriffenen Beispielen diese Regel jedesmal bestätigt:

$\chi_\alpha \cdot 10^6$	$\chi_\alpha \cdot 10^6$	$\chi_\alpha \cdot 10^6$
$Ti^{IV} S_2$ 62	$Co^{III}_2 O_3$ 2640	$K\, Mn^{VII} O_4$ 133
$Ti^{III}_2 S_3$ 87	($Co_3 O_4$ 2750)	$Ba\, Mn^{VI} O_4$ 2560
$Ti^{II} S$ 440	$Co^{II} O$ 5050	$Mn^{IV} O (OH)_2$ 4260
		$Mn^{II} (OH)_2$ 13600
$Ti^{VI} O_3$ aqu −0,09	$Ni^{III}_2 O_3$ aqu 1830	$Mn^{III} (PO_3)_3$ 11600
$Ti^{IV} O_2$ + 5,3	$Ni^{II} (OH)_2$ 4410	$Mn^{II} (PO_3)_2$ 14600
Ba-ferrat 2450	$Ce^{IV} (SO_4)_2$ 37,5	$Mn^{III}_2 (SO_4)_3 \cdot H_2 SO_4 \cdot$ 4 aqu 10800
Ba-ferrit 7700	$Ce^{III} (SO_4)_3$ 2200	$Mn^{II} SO_4 \cdot 4$ aqu 14800
$Pr^{III}_2 O_3$ 4740	$Pr^{IV} O_2$ 2700	

Obige Tabelle bedarf keiner weiteren Erklärung. Ich mache nur auf den großen Unterschied zwischen Cero- und Cerisalz aufmerksam,

ferner auf die interessante Reihe beim Mangan. Der Wert von $BaMnO_4$ (Bariummanganat) ist wohl etwas zu hoch, da das Präparat mit Manganit verunreinigt sein dürfte (s. S. 44).

Was Titan anbelangt, so wurden von demselben ferner untersucht das Trichlorid $TiCl_3$, dessen Magnetismus auffällig hoch ist ($\chi\alpha = 1250 \cdot 10^{-6}$), also bedeutend stärker als der von TiS. Ein Titannitrid von Ruff (TiN?) ergab $\chi\alpha \cdot 10^6 = 173$, paßt also mit seinem Magnetismus einigermaßen zum dreiwertigen Titan im Ti_2S_3. Letzteres seinerseits steht mit seinem Magnetismus zwischen TiS und TiS_2, ist also nicht als salzartige Verbindung der beiden letzteren aufzufassen, während der relativ hohe Magnetisierungskoëffizient von TiS seinen Grund zum Teil in einer solchen salzartig konstituierten Verunreinigung haben mag.

Von obiger (Valenz-)regel gibt es jedoch auch Ausnahmen. So sind die Cuprosalze im Durchschnitt schwächer magnetisch* wie die Cuprisalze, ebenso die Ferrosalze schwächer als die Ferrisalze (s. S. 5). Bei den Vanadinsulfiden steigt (nach Horst) der Magnetismus von VS nach V_2S_5.

c. Einfluß der zweiten Komponente.

Wir betrachteten soeben den Magnetismus als Eigenschaft des magnetischen Atoms und seines besondern electrochemischen Charakters. Es zeigt sich jedoch, daß auch das Molekül als Ganzes auf die magnetischen Eigenschaften einer Verbindung einen beträchtlichen Einfluß ausübt, oft ohne jede erkennbare Gesetzmäßigkeit, sodaß das betreffende Molekül dann sozusagen seine individuelle Magnetisierbarkeit besitzt.

Am einfachsten sind die Verhältnisse bei *Salzen in wässriger Lösung.* Es ist nämlich der Magnetismus einer Lösung, vom Diamagnetismus des Wassers abgesehen, proportional der Konzentration des Salzes, aber praktisch unabhängig von der Natur des Anions (wenigstens bei einigermaßen stark magnetisierbaren Kationen). Bei ionisierten Salzen ist dies eigentlich selbstverständlich; jedoch scheint die Ionisation keinen nennenswerten Einfluß auszuüben:

Ich untersuchte eine konzentrierte Manganosulfatlösung in Wasser, andrerseits eine gleich konzentrierte nach reichlichem Zusatz

---

* Cuproverbindungen sind, wie das Metall, diamagnetisch. Kupfer nimmt also in dieser Beziehung eine Ausnahmestellung ein.

von Ammonsulfat. Daß in letzterem Falle die Ionisation stark zurückgedrängt war, ersah ich daraus, daß die Rosafarbe der Mangano-ionen fast völlig verschwunden war. Trotzdem zeigten beide Proben innerhalb der Fehlergrenze einen gleichen Ausschlag an der magnetischen Wage (ca. 35 mgr).

Ob Salze in festem wasserfreien Zustand den gleichen Magnetismus besitzen wie in wässriger Lösung, scheint noch nicht genügend untersucht zu sein.

Bei *festen Körpern* ist zunächst die sehr merkwürdige Tatsache hervorzuheben, daß *Metallhydroxyde* beträchtlich stärker magnetisch sind als die zugehörigen Oxyde. Nachdem dies einmal erkannt war, untersuchte ich eine ganze Reihe von Oxyden und Hydroxyden daraufhin, und fand die Regel bei jeder weiteren Messung aufs Neue bestätigt. Die gefundenen Zahlen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

$\chi\alpha \cdot 10^6$		$\chi\alpha \cdot 10^6$	
Mn O	5 200	$Mn(OH)_2$	13 600
Co O	5 000	$Co(OH)_2$	13 000
Fe_2O_3	2 000	$Fe(OH)_3$	10 000
Ni O	1 300	$Ni(OH)_2$	4 400
MnO_2	2 700	$MnO(OH)_2$	4 300
Cr_2O_3	2 100	$Cr(OH)_3$	5 200
Cu O	270	$Cu(OH)_2$	1 350

Die Unterschiede sind so beträchtlich, und finden sich so konsequent wieder, daß man wohl hier vor einem ziemlich allgemein gültigen Gesetz steht.

Ausnahmen sind allerdings auch möglich. So zeigte ein von mir untersuchtes Cobaltioxydhydrat ($=2\,Co_2O_3 + 3\,H_2O$) einen auffällig schwachen Magnetismus ($\chi\alpha \cdot 10^6 = 257$), während das zugehörige Kobaltioxyd Co_2O_3 (das allerdings nicht ganz rein zu erhalten war), einen für dasselbe als normal zu bezeichnenden Magnetismus ($\chi\alpha \cdot 10^6 = 2600$) aufweist. Wegen der Unreinheit des Cobaltioxydes wäre aber hiermit die Ausnahmestellung des Cobaltioxydhydrates noch nicht erwiesen, wenn nicht die weitere interessante Tatsache bestände, daß das analog zusammengesetzte und genau auf dem gleichen Wege erhaltene (s. präp.

Teil) Nickelioxydhydrat ($=3\,Ni_2\,O_3+4\,H_2\,O$) den für dasselbe etwa zu erwartenden Magnetismus ($\chi\alpha \cdot 10^6 = 1800$) zeigt, also sehr viel stärker magnetisch ist als das Cobaltioxydhydrat, während sonst Nickelverbindungen bedeutend geringeren Magnetismus aufweisen als die entsprechenden Cobaltverbindungen. Es ist somit der Schluß berechtigt, daß im Cobaltioxydhydrat das Wasser anders gebunden sein muß als im Nickelioxydhydrat und den übrigen Hydroxyden.

Was übrigens die Bindungsweise des Wassers in den Metalloxyden anbelangt, so führt uns das oben ausgesprochene Gesetz zu wichtigen Schlüssen. Es ist nämlich gelegentlich die Anschauung vertreten worden, die Metallhydroxyde seien, mit Rücksicht auf ihren wechselnden Wassergehalt, aufzufassen als Hydrogele der Metalloxyde. Wäre dies wirklich der Fall, so müßte offenbar die Magnetisierbarkeit der betreffenden Hydroxyde erheblich geringer sein als die der Metalloxyde, nämlich gleich derjenigen eines Wasser-Oxydgemisches von gleicher Zusammensetzung. Daß jedoch die Hydroxyde in Wirklichkeit viel stärker magnetisch sind als ihre Oxyde, kann umgekehrt als Beweis dafür angesehen werden, daß in den Hydroxyden chemische Verbindungen vorliegen.

Schwieriger zu übersehen sind die Verhältnisse bei *festen wasserfreien Salzen*. Einige von mir untersuchte Mangan- und Nickelsalze mit paarweise gleichen Anionen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

$\chi\alpha \cdot 10^6$		$\chi\alpha \cdot 10^6$	
$Ni(OH)_2$	4 400	$Mn(OH)_2$	13 600
$NiSO_4$	3 900	$MnSO_4$	13 600
$NiBr_2$	5 800	$MnBr_2$	14 000
$NiCl_2$	5 800	$MnCl_2$	14 000
[NiO	1 270]	[MnO	5 170]
NiS	195	MnS	6 400
		$Mn(PO_3)_2$	14 600

Vor allem ist hier, anschließend an das vorige, zu bemerken, daß die Hydroxyde in ihrem Magnetismus den Salzen gleichzustellen sind, was ihre Auffassung als Verbindungen (s. o.), und zwar von salzähnlichem Typus (mit Hydroxylgruppen) aufs neue rechtfertigt.

Im übrigen ist aus der Tabelle zu entnehmen, daß bei jedem der beiden Metalle die Halogenide den gleichen Magnetismus besitzen: die Sulfate sind schwächer magnetisch, etwa ebenso stark wie die Hydroxyde. Das Mangansulfid ist zweimal so schwach magnetisch wie die übrigen Manganosalze, und von der gleichen Größenordnung wie das Oxyd. Wie aber ersichtlich, lassen sich aus dem vorliegenden Tatsachenmaterial noch keine allgemeineren Gesetzmäßigkeiten ableiten.

Deutlicher jedoch tritt der Einfluß des Anions zutage bei solchen Metallen, die nur sehr schwach magnetische Verbindungen liefern. In solchen Fällen ist unmittelbar zu erkennen, daß der Säurerest nach Maßgabe des ihm selbst eigenen Diamagnetismus den Magnetismus des Salzes herabdrückt. Man vergleiche z. B. die Salze von Scandium, Lanthan und Yttrium mit den betreffenden Oxyden (s. Tabelle p. 6): sie sind beträchtlich schwächer magnetisch als letztere, während Salze stark magnetischer Metalle stärker magnetisch sind als ihre Oxyde. Wir erkennen also hier zwei entgegengesetzte Einflüsse des Anions, von denen der eine oder der andre überwiegen kann.

Es gibt jedoch auch Fälle, bei denen zurzeit, noch weniger als bei den eben besprochenen wasserfreien Salzen, gesetzmäßige Beziehungen zwischen Magnetisierbarkeit und chemischer Struktur sich aufstellen lassen, wo also eine Substanz gewissermaßen eine ihrem Molekül eigentümliche Magnetisierbarkeit besitzt.

So gibt es magnetische Verbindungen aus unmagnetischen Elementen (die ferromagnetischen *salz*artigen Oxyde und Sulfide gehören nicht hierher; s. o.), andrerseits auch unmagnetische Verbindungen aus magnetischen Elementen.

Zu ersteren gehören z. B. das Manganborid Mn B, das Antimonid Mn Sb, ferner die schon erwähnten Heusler'schen Legierungen (Mn — Al — Cu), — zu letzteren bestimmte unmagnetische Eisen-Nickel-Legierungen. Überhaupt herrschen bei Legierungen sehr verwickelte Verhältnisse, indem nicht nur die Mengenverhältnisse und die thermische Vorgeschichte, sondern auch gewisse Beimengungen und die Temperatur von ausschlaggebendem Einfluß auf die Größe der Magnetisierbarkeit sind.

Sehr merkwürdig ist der äußerst schwache Magnetismus von wasserfreiem Nickelsulfid (nicht ganz rein erhalten): Ich fand für Ni S: $\chi\alpha \cdot 10^6 = 195$, während das Oxyd Ni O $\chi\alpha \cdot 10^6 = 1270$ ergab; Nickelsulfid ist somit beträchtlich schwächer magnetisch sogar als

Cuprioxyd ($\chi\alpha \cdot 10^6 = 270$). Es ist dies ein weiteres typisches Beispiel für eine ganz individuelle Magnetisierbarkeit bei einer nicht ionisierbaren Verbindung.

Zum Schluß möchte ich noch auf eine Beziehung zwischen *Magnetismus und Farbe* hinweisen. Es ist merkwürdig, daß gerade die ziemlich stark magnetischen Verbindungen stark gefärbt sind (die Regel gilt nicht umgekehrt!), und zwar sind bei ein und demselben Element die am stärksten magnetischen Verbindungen oft auch am intensivsten gefärbt (Ti_3O_3 schwarzblau, Fe_3O_4 schwarz). Die hier in Betracht kommenden Elemente sind Titan, Vanadin, Chrom, Mangan, Eisen, Cobalt und Nickel, dann unter den seltenen Erden die sog. „bunten Erden": Praseodym, Neodym, Samarium, Gadolinium, Erbium usw., bei denen allen die Beziehung der Magnetisierbarkeit zur Farbe sich verfolgen lassen kann. Stehen diese beiden Eigenschaften auch höchst wahrscheinlich nicht in ursächlichem Zusammenhang zueinander, — immerhin ist die genannte Tatsache der Erwähnung wert.

Magnetische Messungen.

Allgemeines.

Die Messungen führte ich mittels der Pascal'schen Wage aus. (Über die Beschreibung der Apparatur s. C. rend. 150, p. 1054.) Wie sich aus einer einfachen mathematischen Untersuchung ergibt, ist die spezifische Susceptibilität

$$\chi = \frac{\varkappa o}{d} \pm \frac{F}{Fn} \cdot \frac{\varkappa n - \varkappa o}{\varrho}$$

Hier bedeutet: $\varkappa o$ ($=0{,}029 \cdot 10^{-6}$) die Susceptibilität der Luft.
$\varkappa n$ die Susceptibilität der Normalsubstanz,
d die Dichte des Körpers,
ϱ die scheinbare Dichte des Körpers $\left(\frac{\text{Gewicht}}{\text{Volum}}\right)$.
F den Ausschlag des Körpers an der Wage,
Fn den Ausschlag der Normalsubstanz an der Wage.

Der Ausdruck $\frac{\varkappa o}{d}$ kann in obiger Formel vernachlässigt werden, da er den übrigen Fehlerquellen gegenüber nicht in Betracht kommt.

Als *Normalsubstanz* diente mir $Mn\,SO_4 + 4$ aqu (puriss. pro analysi. v. Merck), dessen spezifische Susceptibilität von *Weiss* in Zürich gemessen worden war. Da aber der Ausschlag schon bei 2 Amp. Stromstärke an der obern Grenze der Meßbarkeit liegt, während bei schwach magnetischen Substanzen höhere Stromstärken erforderlich sind, mußte ich zu einer schwächer magnetischen Vergleichssubstanz greifen; und zwar verwandte ich dazu eine Ferrichlorid-Lösung ($d = 1{,}444$), die schon *Horst* im hiesigen Laboratorium zum gleichen Zweck benutzt hatte. Deren Susceptibilität ($\varkappa n$) ihrerseits wurde mittels der ursprünglichen Normalsubstanz bestimmt, indem das bekannte χ derselben ($\chi\ Mn\,SO_4\,aqu = 66{,}37 \cdot 10^{-6}$) in obige Formel eingesetzt wurde:

$$(\varkappa n - \varkappa o) = 66{,}37 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{F_{Fe\,Cl_3}}{F_{Mn\,SO_4}} \cdot \varrho_{Mn\,SO_4}$$

Genauigkeit der Messungen.

Mit der mir zur Verfügung stehenden Apparatur war keine *besonders* große Genauigkeit zu erreichen: Die hauptsächlichste Fehlerquelle liegt darin, daß bei Pulvern die Dichte bezw. scheinbare Dichte im Meßröhrchen nicht überall die gleiche ist, indem die Substanz durch Aufklopfen des Röhrchens auf den Tisch, auf die Marke gebracht werden muß und somit die Dichte im untern Teil des Rohres größer wird als oben. Besonders am obern Teil zwischen den Magnetpolen, finden Unregelmäßigkeiten in der Füllung sehr leicht statt, gerade da wo sie am meisten in Betracht kommen: wird zwischen den einzelnen Messungen die Substanz im Rohr umgeschüttelt und wieder auf die Marke gebracht, so weichen die Messungen im Durchschnitt innerhalb 5% voneinander ab, in einzelnen ungünstigen Fällen (lockeren, zusammenbackenden Pulvern) bis um 10%. Nachdem dies einmal erkannt war, wurden immer mehrere (meist 3) Messungen auf diese Weise angestellt und das Mittel genommen. (Bei Flüssigkeiten fällt die genannte Fehlerquelle natürlich fort.)

Daß die Substanz *genau* in der Mitte des Feldes liegt, ist auch von Belang, hat aber keinen derartigen Einfluß auf die Messungsresultate.

Wichtiger ist die oft nur schwer (mittels Regulierwiderstandes) zu erreichende Konstanz der Stromstärke.

Die *Temperatur* kommt gegenüber den genannten Fehlerquellen überhaupt nicht in Betracht, wurde deshalb auch nicht weiter berücksichtigt. Es handelt sich hier nur um Zimmertemperatur (17—22° C.).

*Messungsresultate.**

Es bedeuten im folgenden: F den Ausschlag der Substanz, und zwar den Mittelwert mehrerer Messungen; Fn den Ausschlag der $Fe\,Cl_3$-Lösung, und $\chi\alpha$ denjenigen Bruchteil des Molekularmagnetismus $\chi \cdot M$, der *einem* Grammatom des betreffenden magnetischen Elementes entspricht, somit seinen Atommagnetismus in Verbindungen. Ich habe

* Bei allen Messungen waren zu berücksichtigen als Korrekturen die Ausschläge, die das leere Röhrchen bei den verschiedenen Stromstärken liefert:

Bei 2 Amp. + 0,50 mgr.
„ 5 „ + 1,58 „
„ 8 „ + 2,77 „

zu meinen Untersuchungen *stets* $\chi\alpha$ verwandt; denn nur so sind die Magnetismen vom chemischen Standpunkt aus vergleichbar, da sie auf gleiche Atomkonzentration der zu vergleichenden Elemente bezogen sind. — Wo das Molekulargewicht unbekannt ist, läßt sich $\chi\alpha$ leicht mit Hilfe der Analyse berechnen.

Normalsubstanzen (s. o.). —

$Mn\,SO_4 + 4$ aqu. (Merck, puriss., pro analysi)

$\varrho = 1{,}236$
$F = + 0{,}0348$ gr (2 Amp.)
χ [Weiss] $= + 66{,}37 \cdot 10^{-6}$ $\quad [\chi\alpha = + 14\,800 \cdot 10^{-6}]$

$Fe\,Cl_3$-Lösung.

$d \doteq 1{,}444$
$Fn_2 = + 0{,}0075$ gr (2 Amp.)
$Fn_5 = + 0{,}0425$ gr (5 Amp.)
$Fn_8 = + 0{,}0921$ gr (8 Amp.)
$\varkappa n = 17{,}60 \cdot 10^{-6}$ $\quad \varkappa n - \varkappa o = 17{,}57 \cdot 10^{-6}$

Einzelne Messungen.

Titandisulfid ($Ti\,S_2$).

$\varrho = 0{,}909$
$F = + 0{,}0026$ gr $\quad Fn_8 = + 0{,}0921$ gr (8 Amp.)
$\chi = + 0{,}56 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = + 62 \cdot 10^{-6}$

Titansesquisulfid ($Ti_2\,S_3$).

$\varrho = 0{,}750$
$F = + 0{,}0035$ $\quad Fn_8 = + 0{,}0921$ (8 Amp.)
$\chi = + 0{,}91 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = + 87 \cdot 10^{-6}$

Titanmonosulfid (Ti S).

$\varrho = 0{,}572$
$F = + 0{,}0162$ $\quad Fn_8 = + 0{,}0921$ (8 Amp.)
$\chi = + 5{,}4 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = + 440 \cdot 10^{-6}$

Titanperoxyd(hydrat) ($Ti\,O_3 + aqu$).

$\varrho = 0{,}974$

$F = -0{,}0005$ $\quad Fn_8 = +0{,}0921$ (8 Amp.)

$\chi = -0{,}09 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = -9{,}1 \cdot 10^{-6}$

Titandioxyd ($Ti\,O_2$ [aus $Ti\,Cl_4$ Kahlbaum].

$\varrho = 0{,}874$

$F = +0{,}0003$ $\quad Fn_8 = +0{,}0921$ (8 Amp.)

$\chi = +0{,}06 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +5{,}2 \cdot 10^{-6}$

Titandioxyd ($Ti\,O_2$) [Kahlbaum].

$\varrho = 1{,}021$

$F = +0{,}0011$ $\quad Fn_8 = +0{,}0921$ (8 Amp.)

$\chi = +0{,}20 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +15{,}7 \cdot 10^{-6}$

Reduktionsprodukte von $Ti\,O_2$ (Kahlbaum) mit H [cf. exper. Teil].

I. Reduziert 5 St. bei 900—1000°.

$\varrho = 1{,}131$

$F = +0{,}0488$ $\quad Fn_8 = +0{,}0921$ (8 Amp.)

$\chi = +8{,}2 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +650 \cdot 10^{-6}$

II. Reduziert 5 St. bei 1250°.

$\varrho = 1{,}360$

$F = +0{,}0324$ $\quad Fn_8 = +0{,}0921$ (8 Amp.)

$\chi = +4{,}5 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +345 \cdot 10^{-6}$

III. Reduziert 13 St. bei 1250°.

$\varrho = 1{,}249$

$F = +0{,}0327$ $\quad Fn_5 = +0{,}0425$ (5 Amp.)

$\chi = +10{,}8 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +810 \cdot 10^{-6}$

IV. Reduziert 18 St. bei 1250° (= Ti_3O_5).

$\rho = 1{,}245$

$F = +0{,}0244$ $\quad Fn_5 = +0{,}0425$ (5 Amp.)

$\chi = +8{,}1 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +608 \cdot 10^{-6}$

Titantrichlorid ($TiCl_3$).

$\rho = 0{,}399$

$F = +0{,}0169$ $\quad Fn_8 = +0{,}0921$ (8 Amp.)

$\chi = +8{,}1 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +1250 \cdot 10^{-6}$

Titannitrid [Ruff; = Ti N?].

$\rho = 1{,}517$

$F = +0{,}0221$ $\quad Fn_8 = +0{,}0921$ (8 Amp.)

$\chi = +2{,}8 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +173 \cdot 10^{-6}$

Zirkondioxyd (ZrO_2).

$\rho = 1{,}480$

$F = +0{,}00005$ $\quad Fn_8 = +0{,}0921$ (8 Amp.)

$\chi = +0{,}01 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +1{,}3 \cdot 10^{-6}$

Thoriumdioxyd (ThO_2) [R. J. Meyer].

$\rho = 0{,}927$

$F = -0{,}0005$ $\quad Fn_8 = +0{,}0921$ (8 Amp.)

$\chi = -0{,}11 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = -28 \cdot 10^{-6}$

Vanadincarbid (V C) [Ruff].

$\rho = 2{,}534$

$F = +0{,}0160$ $\quad Fn_5 = +0{,}0425$ (5 Amp.)

$\chi = +2{,}6 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +166 \cdot 10^{-6}$

Scandiumoxyd (Sc_2O_3) [R. J. Meyer].

$\rho = 0{,}704$

$F = -0{,}0002$ $\quad Fn_8 = +0{,}0921$ (8 Amp.)

$\chi = -0{,}02 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = -1{,}2 \cdot 10^{-6}$

Scandiumoxalat ($Sc_2[COO]_6 + 6$ aqu.) [R. J. Meyer].

$\varrho = 0{,}446$

$F = -0{,}0007$ $\quad Fn_8 = +0{,}0921$ (8 Amp.)

$\chi = -0{,}28 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = -65 \cdot 10^{-6}$

Scandiumsulfat, anhydr. ($Sc_2[SO_4]_3$).

$F = -0{,}0014$ $\quad Fn_8 = +0{,}0921$ (8 Amp.)

$\chi = -0{,}33 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = -62 \cdot 10^{-6}$

$\varrho = 0{,}790$

Yttriumoxyd (Y_2O_3) [R. J. Meyer].

$\varrho = 0{,}742$

$F = +0{,}0003$ $\quad Fn_8 = +0{,}0921$ (8 Amp.)

$\chi = +0{,}08 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +8{,}7 \cdot 10^{-6}$

Yttriumsulfat, anhydr. ($Y_2[SO_4]_3$).

$\varrho = 1{,}183$

$F = -0{,}0016$ $\quad Fn_8 = +0{,}0921$ (8 Amp.)

$\chi = -0{,}24 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = -57 \cdot 10^{-6}$

Lanthanoxyd (La_2O_3) [R. J. Meyer].

$\varrho = 1{,}335$

$F = -0{,}0008$ $\quad Fn_8 = +0{,}0921$ (8 Amp.)

$\chi = -0{,}11 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = -18{,}3 \cdot 10^{-6}$

Lanthansulfat, anhydr. ($La_2[SO_4]_3$).

$\varrho = 0{,}638$

$F = -0{,}0010$ $\quad Fn_8 = +0{,}0921$ (8 Amp.)

$\chi = -0{,}30 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = -84 \cdot 10^{-6}$

Cerioxyd (CeO_2) [R. J. Meyer].

$\varrho = 1{,}090$

$F = +0{,}0024$ $\quad Fn_8 = +0{,}0921$ (8 Amp.)

$\chi = +0{,}43 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +74 \cdot 10^{-6}$

Cerioxyd (CeO_2) [chem. Inst. Strassburg].

$\rho = 1{,}453$

$F = +0{,}0007$ $\quad Fn_8 = +0{,}0921$ (8 Amp.)

$\chi = +0{,}10 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +16{,}7 \cdot 10^{-6}$

Cerioxyd (CeO_2) [Präparat aus Paris].

$\rho = 2{,}659$

$F = +0{,}0012$ $\quad Fn_8 = +0{,}0921$ (8 Amp.)

$\chi = +0{,}09 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +15{,}2 \cdot 10^{-6}$

Cerisulfat, anhydr. ($Ce^{IV}[SO_4]_2$) [aus CeO_2 Meyer].

$\rho = 0{,}809$

$F = +0{,}0004$ $\quad Fn_8 = +0{,}0921$ (8 Amp.)

$\chi = +0{,}11 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +37 \cdot 10^{-6}$

Cerosulfat, anhydr. ($Ce^{III}{}_2[SO_4]_3$).

$\rho = 1{,}103$

$F = +0{,}0451$ $\quad Fn_8 = +0{,}0921$ (8 Amp.)

$\chi = +7{,}8 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +2200 \cdot 10^{-6}$

Praseodymdioxyd (PrO_2) [aus Oxalat Muthmann].

$\rho = 0{,}784$

$F = +0{,}0296$ $\quad Fn_5 = +0{,}0425$ (8 Amp.)

$\chi = +15{,}6 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +2700 \cdot 10^{-6}$

Praseodymoxyd (Pr_2O_3) [Chenal & Douilhet, Paris].

$\rho = 0{,}742$

$F = +0{,}0517$ $\quad Fn_5 = +0{,}0425$ (5 Amp.)

$\chi = +28{,}8 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +4740 \cdot 10^{-6}$

Praseodymoxalat ($Pr_2[COO]_6 + 10$ aqu) [Muthmann].

$\rho = 0{,}449$

$F = +0{,}0149$ $\quad Fn_5 = +0{,}0425$ (5 Amp.)

$\chi = +13{,}7 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +5000 \cdot 10^{-6}$

Praseodymsulfat, anhydr. ($Pr_2[SO_4]_3$) [aus Pr_2O_3 Chenal & Douilhet].

$\rho = 0{,}986$

$F = +0{,}0426$ $\quad Fn_5 = +0{,}0425$ (5 Amp.)

$\chi = +17{,}9 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +5100 \cdot 10^{-6}$

Neodymoxyd (Nd_2O_3).

$\rho = 1{,}086$

$F = +0{,}0140$ $\quad Fn_2 = +0{,}0075$ (2 Amp.)

$\chi = +30{,}3 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +5100 \cdot 10^{-6}$

Neodymoxalat ($Nd_2[COO]_6 + 10$ aqu) [Muthmann].

$\rho = 0{,}625$

$F = +0{,}0222$ $\quad Fn_5 = +0{,}0425$ (5 Amp.)

$\chi = +14{,}7 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +5400 \cdot 10^{-6}$

Neodymsulfat, anhydr. ($Nd_2[SO_4]_3$).

$\rho = 1{,}142$

$F = +0{,}0507$ $\quad Fn_5 = +0{,}0425$ (5 Amp.)

$\chi = +18{,}3 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +5300 \cdot 10^{-6}$

Samariumoxyd (Sa_2O_3) [Muthmann].

$\rho = 0{,}787$

$F = +0{,}0159$ $\quad Fn_2 = +0{,}0075$ (2 Amp.)

$\chi = +48 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +8300 \cdot 10^{-6}$

Gadoliniumoxyd (Gd_2O_3).

$\rho = 0{,}575$

$F = +0{,}0133$ $\quad Fn_2 = +0{,}0075$ (2 Amp.)

$\chi = +54 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +9800 \cdot 10^{-6}$

Gadoliniumoxalat ($Gd_2[COO]_6 + 10$ aqu) [Wirth].

$\rho = 0{,}585$

$F = +0{,}0062$ $\quad Fn_2 = +0{,}0075$ (2 Amp.)

$\chi = +25 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +9400 \cdot 10^{-6}$

Erbiumoxyd (Er_2O_3) [Auer].

$\rho = 1{,}498$

$F = +0{,}1352$ $\quad Fn_2 = +0{,}0075$ (2 Amp.)

$\chi = +212 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +40\,600 \cdot 10^{-6}$

Erbiumoxalat ($Er_2[COO]_6 + 9$ aqu).

$\rho = 0{,}845$

$F = +0{,}0338$ $\quad Fn_2 = +0{,}0075$ (2 Amp.)

$\chi = +94 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +36\,000 \cdot 10^{-6}$

Erbiumsulfat, anhydr. ($Er_2[SO_4]_3$).

$\rho = 1{,}214$

$F = +0{,}0608$ $\quad Fn_2 = +0{,}0075$ (2 Amp.)

$\chi = +118 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +36\,700 \cdot 10^{-6}$

Ferrioxyd (Fe_2O_3).

$\rho = 1{,}028$

$F = +0{,}0111$ $\quad Fn_2 = +0{,}0075$ (2 Amp.)

$\chi = +25{,}3 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +2\,000 \cdot 10^{-6}$

Ferrihydroxyd ($Fe[OH]_3$ aqu).

$\rho = 0{,}740$

$F = +0{,}0292$ $\quad Fn_2 = +0{,}0075$ (2 Amp.)

$\chi = +93 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +9\,900 \cdot 10^{-6}$

Baryumferrit (60,8 % Fe_2O_3), ungeglüht.

$\rho = 1{,}469$

$F = +0{,}0368$ $\quad Fn_2 = +0{,}0075$ (2 Amp.)

$\chi = +59 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +7\,700 \cdot 10^{-6}$

Baryumferrat ($Ba\,Fe\,O_4$).

$\rho = 1{,}007$

$F = +0{,}0233$ $\quad Fn_5 = +0{,}0425$ (5 Amp.)

$\chi = +9{,}5 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +2\,450 \cdot 10^{-6}$

Cuprioxyd (Cu O).

$\rho = 1{,}010$

$F = +0{,}0178$ $\quad Fn_8 = +0{,}0921$ (8 Amp.)

$\chi = +3{,}3 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +267 \cdot 10^{-6}$

Cuprihydroxyd (Cu $[OH]_2$ aqu).

$F = +0{,}0456$ $\quad Fn_8 = +0{,}0921$ (8 Amp.)

$\chi = +13{,}4 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +1\,350 \cdot 10^{-6}$

$\rho = 0{,}649$

Cupriammonsulfat (Cu SO_4 $[NH_4]_2$ $SO_4 \cdot 6\ H_2O$).

$\rho = 0{,}905$

$F = +0{,}0167$ $\quad Fn_8 = +0{,}0921$ (8 Amp.)

$\chi = +3{,}5 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +1\,410 \cdot 10^{-6}$

Tetrammincuprisulfat ($[Cu\ (NH_3)_4]$ $SO_4 + H_2O$).

$\rho = 0{,}918$

$F = +0{,}0268$ $\quad Fn_8 = +0{,}0921$ (8 Amp.)

$\chi = +5{,}6 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +1370 \cdot 10^{-6}$

Chromioxyd (Cr_2O_3).

$\rho = 0{,}582$

$F = +0{,}0386$ $\quad Fn_5 = +0{,}0425$ (5 Amp.)

$\chi = +27{,}4 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +2100 \cdot 10^{-6}$

Chromihydroxyd (Cr $[OH]_3$ aqu).

$\rho = 0{,}339$

$F = +0{,}0324$ $\quad Fn_5 = +0{,}0425$ (5 Amp.)

$\chi = +39{,}4 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +5\,200 \cdot 10^{-6}$

Nickeloxyd (Ni O).

$\rho = 1{,}567$

$F = +0{,}0113$ $\quad Fn_2 = +0{,}0075$ (2 Amp.)

$\chi = +17{,}0 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +1270 \cdot 10^{-6}$

Nickelohydroxyd (Ni $[OH]_2$).

$\rho = 1{,}116$

$F = +0{,}0226$ $\quad Fn_2 = +0{,}0075$ (2 Amp.)

$\chi = +48 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +4400 \cdot 10^{-6}$

Nickelioxydhydrat ($3\,Ni_2O_3 + 4\,H_2O$).

$\rho = 0{,}724$

$F = +0{,}0059$ $\quad Fn_2 = +0{,}0075$ (2 Amp.)

$\chi = +19 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +1830 \cdot 10^{-6}$

Nickelosulfat, anhydr. ($Ni\,SO_4$).

$\rho = 0{,}825$

$F = +0{,}0088$ $\quad Fn_2 = +0{,}0075$ (2 Amp.)

$\chi = +25 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +3900 \cdot 10^{-6}$

Nickelobromid, anhydr. ($Ni\,Br_2$).

$\rho = 1{,}608$

$F = +0{,}0181$ $\quad Fn_2 = +0{,}0075$ (2 Amp.)

$\chi = +26{,}5 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +5800 \cdot 10^{-6}$

Nickelochlorid, anhydr. ($Ni\,Cl_2$).

$\rho = 1{,}095$

$F = +0{,}0213$ $\quad Fn_2 = +0{,}0075$ (2 Amp.)

$\chi = +45 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +5800 \cdot 10^{-6}$

Nickelosulfid (Ni S).

$\rho = 1{,}299$

$F = +0{,}0070$ $\quad Fn_5 = +0{,}0425$ (5 Amp.)

$\chi = +2{,}2 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +195 \cdot 10^{-6}$

Cobaltooxyd (Co O).

$\rho = 1{,}188$

$F = +0{,}0340$ $\quad Fn_2 = +0{,}0075$ (2 Amp.)

$\chi = +67 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +5050 \cdot 10^{-6}$

Cobaltohydroxyd, kryst. ($Co[OH]_2$).

$\varrho = 1{,}127$

$F = +0{,}0670$ $\quad Fn_2 = +0{,}0075$ (2 Amp.)

$\chi = +140 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +13000 \cdot 10^{-6}$

Cobaltioxyd (Co_2O_3) [Co_3O_4-haltig!].

$\varrho = 1{,}552$

$F = +0{,}0213$ $\quad Fn_2 = +0{,}0075$ (2 Amp.)

$\chi = +32{,}4 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +2640 \cdot 10^{-6}$

Cobaltioxydhydrat ($2\,Co_2O_3 + 3\,H_2O$).

$\varrho = 0{,}650$

$F = +0{,}0091$ $\quad Fn_8 = +0{,}0921$ (8 Amp.)

$\chi = +2{,}7 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +257 \cdot 10^{-6}$

Cobaltocobaltioxyd (Co_3O_4).

$\varrho = 0{,}775$

$F = +0{,}0113$ $\quad Fn_2 = +0{,}0075$ (2 Amp.)

$\chi = +34{,}4 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +2750 \cdot 10^{-6}$

Cobaltokaliumthiocyanat ($K_2[Co(SCy)_4]$).

$\varrho = 0{,}564$

$F = +0{,}0042$ $\quad Fn_2 = +0{,}0075$ (2 Amp.)

$\chi = +17{,}4 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +6400 \cdot 10^{-6}$

Manganooxyd (MnO).

$\varrho = 0{,}839$

$F = +0{,}0260$ $\quad Fn_2 = +0{,}0075$ (2 Amp.)

$\chi = +73 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +5200 \cdot 10^{-6}$

Manganohydroxyd, krist. ($Mn[OH]_2$).

$\varrho = 0{,}512$

$F = +0{,}0333$ $\quad Fn_2 = +0{,}0075$ (2 Amp.)

$\chi = +153 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +13600 \cdot 10^{-6}$

Mangandioxyd, krist. ($Mn\ O_2$).

$\rho = 0{,}562$

$F = +0{,}0075$ $\quad Fn_2 = +0{,}0075$ (2 Amp.)

$\chi = +31 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +2710 \cdot 10^{-6}$

Mangandioxydhydrat ($Mn\ O\ (O\ H)_2$).

$\rho = +0{,}434$

$F = +0{,}0075$ $\quad Fn_2 = +0{,}0075$ (2 Amp.)

$\chi = +41 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +4260 \cdot 10^{-6}$

Manganosulfid, anhydr. ($Mn\ S$).

$\rho = 1{,}021$

$F = +0{,}0320$ $\quad Fn_2 = +0{,}0075$ (2 Amp.)

$\chi = +74 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +6400 \cdot 10^{-6}$

Manganofluorid, anhydr. ($Mn\ Fl_2$).

$\rho = 0{,}818$

$F = +0{,}0402$ $\quad Fn_2 = +0{,}0075$ (2 Amp.)

$\chi = +116 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +10\,700 \cdot 10^{-6}$

Manganochlorid, anhydr. ($Mn\ Cl_2$).

$\rho = 1{,}313$

$F = +0{,}0625$ $\quad Fn_2 = +0{,}0075$ (2 Amp.)

$\chi = +112 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +14\,100 \cdot 10^{-6}$

Manganobromid, anhydr. ($Mn\ Br_2$).

$\rho = 1{,}928$

$F = +0{,}0533$ $\quad Fn_2 = +0{,}0075$ (2 Amp.)

$\chi = +65 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +14\,000 \cdot 10^{-6}$

Manganometaphosphat ($Mn\ [P\ O_3]_2$).

$\rho = 1{,}717$

$F = +0{,}0500$ $\quad Fn_2 = +0{,}0075$ (2 Amp.)

$\chi = +68 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +14\,600 \cdot 10^{-6}$

Manganimetaphosphat ($Mn[PO_3]_3$).

$\rho = 1{,}268$

$F = +0{,}0214$ $\quad Fn_2 = +0{,}0075$ (2 Amp.)

$\chi = +40 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +11\,600 \cdot 10^{-6}$

Bariummanganat ($BaMnO_4$).

$\rho = 0{,}982$

$F = +0{,}0522$ $\quad Fn_8 = +0{,}0921$ (8 Amp.)

$\chi = +10{,}1 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +2\,560 \cdot 10^{-6}$

Kaliumpermanganat ($KMnO_4$).

$\rho = 1{,}244$

$F = +0{,}0054$ $\quad Fn_8 = +0{,}0921$ (8 Amp.)

$\chi = +0{,}84 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +133 \cdot 10^{-6}$

Manganosulfat, anhydr. ($MnSO_4$).

$\rho = 1{,}306$

$F = +0{,}0502$ $\quad Fn_2 = +0{,}0075$ (2 Amp.)

$\chi = +90{,}4 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi = +13\,600 \cdot 10^{-6}$

Manganisulfat ($Mn_2(SO_4)_3 + H_2SO_4 + 4H_2O$).

$\rho = 0{,}403$

$F = +0{,}0065$ $\quad Fn_2 = +0{,}0075$ (2 Amp.)

$\chi = +38{,}1 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +10\,800 \cdot 10^{-6}$

Ferroammonsulfat ($Fe[NH_4]_2[SO_4]_2 \cdot 6$ aqu).

$\rho = 1{,}126$

$F = +0{,}0170$ $\quad Fn_2 = +0{,}0075$ (2 Amp.)

$\chi = +35{,}5 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +13\,900 \cdot 10^{-6}$

Ferriammonalaun ($Fe\,N\,H_4\,[S\,O_4]_2 \cdot 12\,aqu$).

$\varrho = 0{,}842$

$F = +0{,}0114$ $\quad Fn_2 = +0{,}0075$ (2 Amp.)

$\chi = +31{,}8 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +15\,300 \cdot 10^{-6}$

Cobaltosulfat, anhydr. ($Co\,SO_4$).

$\varrho = 1{,}376$

$F = +0{,}0384$ $\quad Fn_2 = +0{,}0075$ (2 Amp.)

$\chi = +65{,}6 \cdot 10^{-6}$ $\quad \chi\alpha = +10\,200 \cdot 10^{-6}$

Präparatives.

In der Hauptsache beschränkte sich mein präparatives Arbeiten auf Darstellung von auf Magnetisierbarkeit zu prüfenden Körpern. Es war somit peinlich auf die Abwesenheit von Eisen zu achten, während sonstige Verunreinigungen nicht so stark in die Wagschale fielen.

Da es sich meist um schon bekannte Körper handelt, kann ich mich im Folgenden vielfach ziemlich kurz fassen. Analysen wurden nur in zweifelhaften Fällen ausgeführt.

Titandisulfid ($Ti\,S_2$)

Es wurde nach der von v. d. Pfordten (Ann. 234, p. 279) beschriebenen Ebelmen'schen Methode dargestellt. Sorgfältig von Sauerstoff und Wasser befreiter Schwefelwasserstoff wird mit Titantetrachloriddampf beladen und das Gemisch durch ein weites, rotglühendes Verbrennungsrohr geleitet. Hierbei reagiert der Schwefelwasserstoff mit dem Titantetrachlorid, unter Bildung von Titandisulfid, das sich als dicke glänzende Kruste am vordern Teil des Rohres absetzt; jedoch ist die Ausbeute nicht gut (weniger als 50%). Nach dem Erkalten und dem Verdrängen der Titanchloridreste durch Kohlensäure findet sich das Produkt als prächtig bronzefarbene, glänzende kristallinische Masse vor. Mein Präparat roch deutlich nach Schwefelwasserstoff, auch nach längerm Evakuieren im Exsiccator. Dies widerspricht den Angaben v. d. Pfordtens, der ein solches Verhalten auf beigemengtes $Ti\,S\,Cl_2$ zurückführt; dies ist jedoch wenig wahrscheinlich; denn mein Präparat, in Salpetersäure gelöst und mit Silbernitrat versetzt, gibt keine meßbare Menge Chlorsilber. Es handelt sich vielleicht eher um *occludierten* Schwefelwasserstoff; denn Titandisulfid selbst wird durch Luftfeuchtigkeit nicht zersetzt unter Bildung von Schwefelwasserstoff. Titandisulfid reagiert mit konzentrierter Salpetersäure unter Feuererscheinung.

$d = 3{,}62$ [0,6793 gr TiS_2 — 0,1877 cm^3]

Analyse:

1. 0,2165 gr TiS_2 — 0,1573 gr TiO_2 $Ti = 43{,}63\,\%$
2. 0,2466 gr TiS_2 — 0,1785 gr TiO_2 $Ti = 43{,}47\,\%$ } $Ti = 43{,}55\,\%$

1. 0,1994 gr. TiS_2 — 0,8237 gr $BaSO_4$ $S = 56{,}75\,\%$
2. 0,1968 gr. TiS_2 — 0,8068 gr $BaSO_4$ $S = 56{,}32\,\%$ } $S = 56{,}54\,\%$

Theorie 42,7 % Ti, 57,3 % S.

Es ist also wohl etwas von niedrigerem Sulfid (Ti_2S_3) beigemengt.

Titansesquisulfid (Ti_2S_3).

Darstellung nach v. d. Pfordten (loc. cit.). Trockner und von Sauerstoff befreiter Wasserstoff wird über Titandisulfid geleitet, das im Verbrennungsrohr auf dunkle Rotglut erhitzt ist. Es destilliert Schwefel heraus, später ist Schwefelwasserstoff-Entwicklung wahrzunehmen. Nach 2 Stunden ist die Reaction als beendet anzusehen. Schon kurz nach dem Erhitzen nimmt die Substanz schwarze Farbe an.

Titansesquisulfid ist glänzend schwarz mit grünlichem Stich. Es erscheint kristallinisch, wohl in Pseudomorphosen nach Titandisulfid. Auch das Sesquisulfid riecht deutlich nach Schwefelwasserstoff. Mit konz. Salpetersäure reagiert es wie Titandisulfid.

$d_{22} = 3{,}55$ [0,3080 gr Ti_2S_3 — 0,0867 cm^3]

Analyse:

1. 0,1992 gr Ti_2S_3 — 0,1663 gr TiO_2 $Ti = 50{,}13\,\%$
2. 0,2033 gr Ti_2S_3 — 0,1701 gr TiO_2 $Ti = 50{,}24\,\%$ } $Ti = 50{,}18\,\%$

1. 0,2024 gr Ti_2S_3 — 0,7450 gr $BaSO_4$ $S = 50{,}57\,\%$
2. 0,2002 gr Ti_2S_3 — 0,7370 gr $BaSO_4$ $S = 50{,}37\,\%$ } $S = 50{,}47\,\%$

Theorie: Ti = 50,0 %; S = 50,0 %.

Titanmonosulfid (Ti S).

Nach v. d. Pfordten (loc. cit.) erhältlich durch vielstündiges Erhitzen von Ti_2S_3 im Wasserstoffstrom bei heller Rotglut. Ich verwandte ein Schiffchen aus sog. Magnesiamasse und ein Hartporzellanrohr, welch letzteres im Herausofen auf ca. 1250° C. erhitzt wurde. Der verwandte Wasserstoff wurde bei einem ersten Versuch einer Bombe entnommen; da er sich aber als sehr stark stickstoffhaltig erwies, griff ich in der Folge zum Kipp'schen Apparat. Der entwickelte Wasserstoff wurde außerdem durch Überleiten über erhitztes Zirkonhydrid von Spuren Stickstoff befreit. Außerdem war natürlich für Sauerstoff- und Wasserabwesenheit zu sorgen. Aber trotz 30-stündigem Erhitzen

im lebhaften Wasserstoffstrom bei 1250° gelang es mir nicht, die Reaktion zu beendigen. Ich erhielt schließlich einen Titangehalt von 57%, während 60% berechnet ist. Wahrscheinlich ist die Anwendung einer beträchtlich höheren Temperatur nötig.

Das erhaltene Produkt ist etwa bronzefarbig, aber mit stark rötlichem Ton. Die Pseudomorphosen nach Disulfid finden sich auch hier noch.

$$d = 7{,}60 \quad (0{,}5064 \text{ gr } Ti\,S - 0{,}0666 \text{ cm}^3)$$

Entsprechend den von v. d. Pfordten angegebenen Eigenschaften des Titanmonosulfides ist auch mein Präparat gegen konzentrierte Salpetersäure sehr beständig.

Titandioxyd ($Ti\,O_2$).

Völlig reines Titandioxyd stellte ich dar durch Zersetzung von reinem, farblosen Tetrachlorid (von Kahlbaum) mittels Wasser und Ammoniak, Auswaschen und Glühen. Das erhaltene Pulver war absolut weiß. Als bei einer erneuten Darstellung von gelblich gefärbtem Tetrachlorid ausgegangen wurde, war das Produkt nach dem Glühen etwas grau gefärbt, — eine Farbe, die dem geglühten Dioxyd ja meist eigen ist. Ob diese mit der gelben Farbe des Ausgangsmaterials in irgendeinem Zusammenhang steht, mag dahingestellt bleiben.

Titanperoxydhydrat ($Ti\,O_3\ aqu$).

(Classen, B. B. 21, p. 371). Eine verdünnte Lösung von Titantetrachlorid wird mit stark überschüssigem Wasserstoffperoxyd versetzt, wobei intensive gelbe Färbung auftritt. Man übersättigt mit Kalilauge, bis der entstehende gelbe Niederschlag sich wieder löst. Nach einigen Tagen beginnt der Körper sich abzuscheiden.

Stark gelb gefärbt, von wechselnder Zusammensetzung.

(Ich erhielt Ti = 47,4%; berechnet für $Ti\,O_3$: 50,05% Ti.)

Reduktion von Titandioxyd im Wasserstoffstrom.

Verwendet wurde dazu Kahlbaum'sches Titandioxyd. Die Apparatur ist die schon bei Titanmonosulfid beschriebene. Etwa alle 6 Stunden wurde das Reaktionsprodukt analysiert, um den Reduktionsverlauf zu verfolgen. Schon nach dem erstmaligen Erhitzen bei 900—1000° nahm das Produkt eine indigoblaue Farbe an, die sich durch späteres Erhitzen auf 1250° immer mehr verdunkelte und schließlich einen

rötlichen Stich erhielt. Die Reduktion führt nicht zum Sesquioxyd Ti_2O_3 als Endprodukt, wie es frühere Autoren angegeben hatten, sondern zu Ti_3O_5. Bemerkenswert ist, daß in allerneuester Zeit Billy (c. rend. 155. p. 777) bei 1500° mit Wasserstoff ebenfalls die Reduktion nicht weiter treiben konnte als bis zu Ti_3O_5, sodaß weitere Reduktion auf diesem Wege als ausgeschlossen gelten muß.*

Analysen: TiO_2 ..... $Ti = 60{,}0$ %

Reduziert 5 Stunden bei 900—1000° .... „ $= 60{,}8$ %

„ weitere 5 „ „ 1200° .... „ $= 63{,}32$ %

„ „ 8 „ „ 1250° .... „ $= 64{,}02$ %

„ „ 5 „ „ 1250° .... „ $= 64.22$ % $(= Ti_3O_5)$

und zwar:

1. 0,1082 gr Ti_3O_5 — 0,1156 gr TiO_2 $Ti = 64{,}18$ %
2. 0,1015 gr Ti_3O_5 — 0,1086 gr TiO_2 $Ti = 64{,}27$ %

} $Ti = 64{,}22$ %

Theorie für Ti_3O_5: $Ti = 64{,}3$ %

$d(Ti_3O_5) = 4{,}52$ (1,8014 gr $Ti_3O_5 = 0{,}3981$ cm³)

Reduktionsversuche bei einigen seltenen Erden.

Erbiumoxyd (Er_2O_3). — Das rosenrote Er_2O_3 (Präparat von Auer) wurde mittels der oben beschriebenen Apparatur auf 1150—1200° erhitzt. Nach etwa 5-stündigem Glühen hatte das Produkt eine schmutzige, schwach rotviolette Farbe angenommen, die auch nach etwa 10-stündigem Glühen sich nicht weiter verändert hatte. Jedoch ergab die Analyse des 10 Stunden lang geglühten Produktes, daß keine Reduktion stattgefunden hatte:

0.2702 gr reduziertes Erbiumoxyd ergeben durch Glühen an der Luft 0,2700 gr Er_2O_3, das dann wieder rosenrot gefärbt ist. Der Farbenumschlag bei der Reduktion muß einem ganz minimalen Angriff der Oberfläche zugeschrieben werden.

Zirkonoxyd und Thoroxyd (ZrO_2 und ThO_2). — Nach 5-stündigem Erhitzen bei 1200° ergaben auch diese Oxyde keinerlei Reduktion. Ihre weiße Farbe hatte kaum einen grauen Stich angenommen. Die Analysen ergaben:

Zr: 0,2011 gr reduziertes ZrO_2 0,2007 gr ZrO_2 (Glühen an der Luft).

Th: 0,2019 gr „ ThO_2 — 0,2010 gr ThO_2 („).

Von einer Reduktion ist also keine Andeutung vorhanden.

* Vergl. auch S. 10 (Ti_4O_7 von Ruff).

Cerioxyd ($Ce\ O_2$). — Verwandt wurde ein aus Paris stammendes Präparat von schwachgelber Farbe, das bei 1200—1250° etwa 5 Stunden lang reduziert wurde. Nach dem vollständigen Erkalten in Wasserstoff-Atmosphäre wurde das Präparat herausgenommen. Sobald es an die Luft kam, oxydierte es sich von selbst so energisch, daß eine intensive Wärmeentwicklung (die das Halten des Schiffchens in der Hand unmöglich machte) eintrat. Die Farbe war im ersten Augenblick hellgraublau, lief dann durch grüne und blaugrüne Töne, und machte bei einem grauen, nicht homogenen Gelb Halt. Welche Farbe das Präparat *vor* Beginn der Rückoxydation hatte, konnte ich natürlich nicht sehen.

Möglicherweise lag hier das bisher (eben wegen der leichten Oxydierbarkeit) noch nicht isolierte $Ce_2\ O_3$ vor. *

Sulfate der seltenen Erden, wasserfrei.

(Böhm, seltene Erden II, p. 189). Man löst die betreffenden Oxyde in verdünnter Salzsäure und versetzt mit überschüssiger Schwefelsäure. Dann dampft man auf dem Wasserbade ein und verjagt die Schwefelsäure bei 400—450°; dies erreicht man mittels eines Bunsenbrenners mit Schornstein, dessen Flamme 4 cm hoch brennt, und deren Spitze 7 cm vom Tiegelboden entfernt ist.

Oxyde der seltenen Erden.

Erhältlich durch Glühen der Oxalate (nicht bei Pr.). Da manche der Erdoxyde energisch Kohlensäure aus der Luft anziehen, mußten sie deshalb — auch wenn sie als Oxyde schon vorlagen — vor der Messung frisch ausgeglüht werden.

Cerosulfat ($Ce_2\ [SO_4]_3$).

Cerisulfat-[$Ce(SO_4)_2$]-lösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert und mittels Wasserstoffperoxyd reduziert, wobei die gelbe Farbe durch Reduktion verschwand. Dann wurde entwässert, wie oben geschildert.

Praseodymdioxyd ($Pr\ O_2$).

(Meyer, Z. anal. Ch. 41, p. 120). Das mir zur Verfügung stehende Oxalat (von Muthmann) wurde durch mehrmaliges Eindampfen mit

* R. J. Meyer erhielt im Verbrennungsofen das dunkelblaue $Ce_4\ O_7$, welches, im Widerspruch zu meinem Reduktionsprodukt, einigermaßen luftbeständig ist (Z. anorg. Ch. 37, p. 389).

konz. Salpetersäure zunächst in das Nitrat verwandelt. Das noch säurehaltige Nitrat wird, mit Salpeter gemischt, erhitzt. Es entweicht zunächst die vorhandene Säure, dann findet bei 360° Zersetzung statt, wobei Stickoxyd entweicht. Nach mehrstündigem Erhitzen auf 450° ist die Reaktion beendet. Nach dem Erkalten zerschlägt man das Rohr und findet 2 Schichten vor, von denen die untere, schwarze, alles Praseodymdioxyd enthält. Man trennt sie mechanisch ab, pulvert und zieht mit Wasser aus.

Das erhaltene Praseodymdioxyd ist ein lockeres, grauschwarzes Pulver. Das durch einfaches Glühen des Nitrates erhaltene Peroxyd enthält weniger Sauerstoff; es ist schokoladebraun.

Bariumferrit.

(List, B. B. 11, p. 1513). Eine Lösung von Ferrichlorid wird mit Ammoniak möglichst neutral gemacht und dann mit überschüssigem Barytwasser gefällt. Man wäscht mit Barytwasser aus, filtriert und trocknet, wobei man ein hellbraunes Pulver erhält. Seine Zusammensetzung ist aber keineswegs konstant. Ich erhielt im Mittel 21,7% Ba O, 60,8% $Fe_2 O_3$ (der Rest ist Hydroxylwasser).

Beim Glühen erhält man ein dunkelbraunes Pulver. Eine Analyse ergab 16,8% Ba O und 84,1% $Fe_2 O_3$, was ungefähr $5 Fe_2 O_3 + 1$ Ba O entspricht. Diese scheinbar ganz beliebige Zusammensetzung spricht gegen die Annahme einer chemischen Verbindung. Daß aber trotzdem eine solche vorliegt, wenigstens zu einem gewissen Prozentsatz, das beweist uns der anormal hohe Magnetismus dieser Substanz (s. theoretischen Teil), der in keinem Verhältnis steht zu dem der beiden Komponenten (Bariumoxyd und Ferrioxyd).

Pyrophorisches Eisensulfid.

Nach einer Angabe von Berzelius (s. Dammer [1893] III, p. 323) sollte Ferrisulfid in wasserfreiem Zustand entstehen durch Überleiten von Schwefelwasserstoff über auf 100° erhitztes Ferrihydroxyd. — Das von mir verwandte Hydroxyd war frisch gefällt (aus Ferrichlorid mit Ammoniak in der Hitze) und 2 Tage lang im Dampftrockenschrank getrocknet worden. Der verwendete Schwefelwasserstoff wurde, durch ein Chlorcalciumrohr getrocknet, in ein mit 10—20 gr Ferrihydroxyd beschicktes Kölbchen eingeleitet. Letzteres war mit Gas-ein- und

-ableitungsrohr versehen und wurde im Wasserbad auf 100° erhitzt. Das Einleiten von Schwefelwasserstoff wurde, unter öfterem Umschütteln des Kolbeninhaltes, 6—8 Stunden lang fortgesetzt. Dabei verwandelte sich das braune Hydroxyd allmählich in ein grauschwarzes, metallisch aussehendes Pulver; zugleich schlug sich im Kölbchenhals Wasser (vom Hydroxyd stammend) nieder, das mittels einer Flamme vorsichtig entfernt wurde. Nach beendeter Reaktion wurde das Ableitungsrohr verschlossen, und in Schwefelwasserstoff-Atmosphäre erkalten gelassen.

Das so bereitete Sulfid erwies sich als pyrophorisch: An die Luft gebracht, oxydierte es sich sofort, unter intensiver Schwefeldioxyd-Entwicklung, zu basischem Ferrisulfat, wobei sich das schwarze Produkt rostbraun färbte. Ein in die ruhig sich selbst überlassene Masse getauchtes Thermometer zeigte eine Temperatur von über 200° C. an. Geringe Mengen der Substanz in die Luft gespritzt, gaben einen lebhaften Funkenregen.

Welche Verbindung hier vorlag, ob tatsächlich das gewünschte $Fe_2 S_3$, oder irgend ein andres Eisensulfid, konnte unter diesen Umständen natürlich nicht ermittelt werden.

Cobaltooxyd (*Co O*).

Nach Russel (s. Gmelin-Kraut, V_1, p. 204) entsteht Cobaltooxyd durch Glühen irgendeines höheren Oxydes im Kohlensäurestrom. Es zeigte sich jedoch, daß auf diesem Wege die Sauerstoff-Abgabe nur sehr langsam vor sich geht. Nach 3—4 stündigem Glühen im Verbrennungsofen von Cobaltioxydhydrat ($2\,Co_2\,O_3 + 3$ aqu; s. u.) im Kohlensäurestrom war das Pulver noch rein schwarz. Die Analysen stimmten auf $Co_3\,O_4$ (s. u.).

Ich zog es also vor, das Cobaltooxyd so darzustellen (Winkelblech; s. Gmelin-Kraut V_1, p. 204), daß ich Cobaltkarbonat im Kohlensäurestrom erhitzte. Nach zweistündigem Glühen im Verbrennungsofen hatte ich ein hellgrünlichbraunes Pulver erhalten, dessen Analyse es als das gesuchte Oxydul zu erkennen gab.

Analysen:

1. 0,1990 gr Oxydul — 0,1556 gr Co Co = 78,20 % } Co = 78,23 %
2. 0,1923 gr Oxydul — 0,1505 gr Co Co = 78,26 % } gefunden:

Theorie für Co in Co O = 78,67 %.

Cobaltohydroxyd, kristallisiert.

(De Schulten, C. rend. 109, p. 267). 10 gr Cobaltchlorür $CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$ werden in 60 ccm Wasser gelöst und 250 gr Stangenkali zugefügt. Man erhitzt um Wasserstoffstrom, wobei sich allmählich alles zu einer schön dunkelblauen Flüssigkeit löst. Nach 24-stündigem Erkalten Wasserstoffatmosphäre ist die ganze Masse erstarrt. Wird nun mit in Wasser ausgelaugt, so erhält man eine intensiv dunkelblaue Lösung von Cobaltohydroxyd in Kalilauge, während auf dem Boden des Kolbens sich ein Teil des Cobalts als kristallisiertes Hydroxyd ansammelt. Letzteres bildet nach dem Auswaschen feine rosenrote Nadeln, die gegen Luftsauerstoff nicht empfindlich sind. Von eventuell vorhandenen braunen amorphen Verunreinigungen (wohl Cobaltihydroxyd) kann durch Abschlämmen getrennt werden.

Cobaltocobaltioxyd (Co_3O_4).

Nach Moissan (Ann. ch. ph. [5] 21, p. 242) soll es bei 1000° das einzig beständige Oxyd des Cobaltes sein; früher wurde es sogar als Wägungsform empfohlen (von Zimmermann; Ann. 232, p. 335). Jedoch konnte ich durch Glühen im elektrischen Tiegelofen bei 900—1000° kein Produkt erhalten, das obiger Formel genau entspräche. Das von mir durch Glühen von Cobalthydroxydul erhaltene Oxyd ergab bei der Analyse 74,3% Co, während für Co_3O_4 73,44% berechnet sind, und für CoO 78,67% Co. Das erhaltene Produkt scheint also etwas von niedrigerem Oxyd zu enthalten. Als Wägungsform ist es unter diesen Umständen völlig ungeeignet. Die Farbe war blauschwarz.

Fast reines Co_3O_4 erhielt ich jedoch durch Glühen von $2\,Co_2O_3 \cdot 3\,aq$ im Kohlensäurestrom bei Verbrennungsofentemperatur (s. o.), als Zwischenprodukt der vollständigen Reduktion zum Oxydul. Das Präparat zeigte eine schwarze Farbe.

Analysen:

1. 0,1492 gr Substanz — 0,1103 gr Co Co = 73,93 %
2. 0,2000 gr Substanz — 0,1476 gr Co Co = 73,80 %

} Co = 73,86 % gefunden;

Theorie für Co im Co_3O_4 = 73,44 %.

Ob der Körper tatsächlich die Verbindung Co_3O_4 darstellt, oder ein zufällig der Formel entsprechendes Oxydgemisch ist, ist jedoch damit noch nicht entschieden. Jedenfalls stimmt seine Magnetisierbarkeit ungefähr überein mit derjenigen des durch Glühen an der Luft

(aus Cobaltohydroxyd), also auf anderm Wege, erhaltenen unreinen $Co_3 O_4$; dies läßt vermuten, daß in beiden Fällen die gleiche Verbindung vorliegt, allerdings in verschiedenem Reinheitsgrad.

Cobaltioxydhydrat ($2\ Co_2 O_3 + 3\ H_2 O$).

(Gmelin-Kraut V_1, p. 218). Man löst 5 gr Kobaltsulfat in 50 gr Wasser, setzt 100 cm^3 10%ige Kalilauge zu und leitet in der Wärme Chlor ein bis zum starken Vorwalten des letzteren. Der entstehende braunschwarze Niederschlag wird ausgewaschen und bei 100° getrocknet.

Die *Analyse* ergab:

0,2127 gr Substanz — 0,1300 gr Co Co = 61,12 %

Theorie für $2\ Co_2 O_3 + 3$ aqu: Co = 61,18 %

Je nach den Oxydationsverfahren sind viele verschiedene Oxydhydrate des dreiwertigen Cobalts erhalten worden, unter diesen auch das $Co(OH)_3$ (durch Oxydation mit Persulfat + Alkali; Mawrow, Z. anorg. 24, [p. 267); bei der üblichen Oxydation mit Chlor in alkalischer Lösung erhält man aber meist obiges kompliziertere Hydrat $2\ Co_2 O_3 + 3\ H_2 O$.

Cobaltioxyd ($Co_2 O_3$).

Nach den Angaben von Proust (Gmelin-Kraut V_1, p. 216) sollte Cobaltioxyd entstehen durch gelindes Glühen des Kobaltonitrats. Eine Nachprüfung dieser Reaktion (die anscheinend niemals wiederholt worden ist) ergab aber, daß obige Angabe nicht ganz zutrifft.

Schon durch bloßes Erhitzen des Nitrates auf weniger als 500° im Metallbad, d. h. bei einer Temperatur, wo die Reaktion überhaupt erst mit einiger Lebhaftigkeit vor sich geht, wird das Produkt $Co_3 O_4$-haltig.

Analysen:

1. 0,1965 gr Substanz — 0,1420 gr Co Co = 72,26 % } Co = 72,41 %
2. 0,2074 gr Substanz — 0,1505 gr Co Co = 72,56 % } gefunden

Theorie: für $Co_2 O_3$: Co = 71,08 %

„ $Co_3 O_4$: Co = 73,44 %

Ich versuchte nun, das Produkt dadurch zu verbessern, daß ich es nachträglich nochmals im Sauerstoffstrom auf 500° erhitzte (1—2 Stunden lang). Die Zusammensetzung änderte sich aber nicht. Auch durch Schmelzen mit Salpeter gelang es nicht, den Sauerstoffgehalt zu erhöhen. Ferner versuchte ich, die Zersetzung des Nitrates gleich

von vornherein im Sauerstoffstrom vorzunehmen, ohne jedoch dadurch ein besseres Resultat zu erzielen.

Auch das Erwärmen mit konzentrierter Salpetersäure nützte nichts. Ich hatte nämlich mit der Möglichkeit gerechnet, daß (ähnlich wie bei Mn_3O_4, Pb_3O_4) die Säure das verunreinigende Oxydul (Co O) lösen, das Co_2O_3 aber unangegriffen lassen würde. Allerdings war die Substanz unter Sauerstoff-Entwicklung ziemlich stark angegriffen worden. Jedoch die Zusammensetzung war dieselbe geblieben. Bei allen Verbesserungsversuchen stimmte der Cobaltgehalt innerhalb weniger Zehntelprozente überein mit dem des einfach durch Glühen an der Luft hergestellten Produktes.

Die Farbe des Körpers ist grünlichschwarz.

Es ist somit als ausgeschlossen zu betrachten, nach der Proust'schen Methode reines Cobaltioxyd zu erhalten.

Nickelooxyd (*Ni O*).

(cf. Zimmermann, Ann. 232, p. 342). Das durch Glühen des Hydroxydes an der Luft erhaltene Oxydul ist mit etwas von höherem Oxyd verunreinigt, das ihm braune Farbe verleiht. Durch Glühen im indifferenten Gastrom (CO_2) geht auch dieses höhere Oxyd in Oxydul über. Das Präparat besitzt dann eine olivgrüne Farbe.

Nickelioxydhydrat ($3\,Ni_2O_3 + 4\,H_2O$).

Die Darstellung geschieht wie beim Cobaltioxydhydrat (s. o.). Bei 100° getrocknet, bildet es ein braunschwarzes Pulver. Die Analsyc ergab :

0,2073 gr Substanz — 0,1285 gr Ni Ni=61,99%,

woraus sich die Formel zu $3\,Ni_2O_3 + 4\,H_2O$ berechnet. Wir haben also hier nicht das gleiche Hydrat vor uns wie bei Cobalt. Dies läßt sich auch daraus ersehen, daß beim letzteren die Magnetisierbarkeit anormal klein ist, beim ersteren aber der für dreiwertiges Nickel zu erwartenden entspricht (s. theoretischen Teil).

Nickelobromid, anhydr. (*Ni Br_2*).

Gefälltes Nickelcarbonat wurde in wässriger Aufschlämmung mittels Bromwasserstoffsäure zersetzt, unter Beibehaltung eines Überschusses von Carbonat (damit die Lösung neutral bleibe). Man filtriert ab, dampft das Filtrat zur Trockne, und entwässert durch Erhitzen.

Nickelochlorid, anhydr ($Ni\,Cl_2$).

Das Entwässern des wasserhaltigen Chlorides läßt sich nicht durch Glühen an der Luft bewerkstelligen, da es sich dabei unter Freiwerden von Chlor zersetzt. Man muß deshalb in einer indifferenten Atmosphäre (Kohlensäurestrom) arbeiten. Das so erhaltene Nickelchlorür ist ein braungelbes, sich fettig anfühlendes, kristallinisches Pulver.

Nickelosulfid, anhydr. ($Ni\,S$).

(s. Gmelin-Kraut V_1, p. 61). — Zunächst stellte ich das Hydrat dar, durch Fällen einer Nickelsalzlösung ($Ni\,SO_4$ · aqu) mittels Schwefelwasserstoff in der Kälte, unter Zusatz von Natriumacetat. Dabei fällt das Sulfid in sehr leicht sich absetzender Form aus. Die Reinigung wurde vorgenommen durch mehrmaliges Dekantieren mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser. Da das feuchte Produkt sich sehr leicht oxydiert (zu Sulfat), wurde es in einem mit Kohlensäure gefüllten und dann evakuierten Exsiccator getrocknet.

Das so erhaltene Hydrat gibt nach Angaben von Tupputi (loc. cit.) beim Glühen unter Luftabschluß wasserfreies Nickelsulfid.

Zunächst nahm ich die Operation im Schwefelwasserstoffstrom vor, wobei ich aber ein unbefriedigendes Resultat erhielt, indem das erhaltene, hellgraue Produkt einen viel zu hohen Nickelgehalt aufwies: ca. 72,5% Ni, während die Theorie für Ni S 64,66% Ni verlangt.

Mit Wasserstoff zu arbeiten, war auch nicht möglich, eben wegen dieser Reduktion zu $Ni_2\,S$.

Ich wandte deshalb in zwei Versuchen einerseits trockne Kohlensäure, andrerseits ebensolchen Stickstoff als indifferentes Gas an, wobei zur Absorbtion von Sauerstoff eine glühende Kupferspirale vorgelegt wurde. In beiden Fällen jedoch bildete sich reichlich Schwefeldioxyd, am intensiven Geruch zu erkennen (diese Beobachtung war seinerzeit schon von Tupputi gemacht worden). Die Analyse der erhaltenen, grauen Produkte ergab aber auch hier viel zu hohe Werte: gef. 71,0% Ni, Theorie 64,66% Ni für Ni S.

Da von einer Oxydation durch das Gas selbst kaum die Rede sein kann, lag der Schluß nahe, das oxydierende Agens in der Substanz selbst zu suchen, und zwar in dem in letzteren vorhandenen Wasser, indem dieses etwa erst bei einer Temperatur frei würde, wo es auf das Sulfid oxydierend wirken müsse.

Zur Prüfung der Richtigkeit dieser Vermutung wurden zwei weitere Versuche angestellt.: Zunächst wurde das frischgefällte Hydrat des Sulfids zur möglichsten Entfernung des Wassers mit Alkohol, dann Aceton gewaschen, getrocknet, und dann erst im Stickstoffstrom geglüht. Die Analyse ergab 70% Nickel.

In einem andern Versuch wurde die ganze Fällung in absolutem Alkohol vorgenommen, wobei als alkohollösliches Nickelsalz Nickelnitrat verwandt wurde (dessen Kristallwassergehalt mußte allerdings dabei mit in den Kauf genommen werden (s. u.). Zur Neutralisation diente absolut-alkoholisches Ammoniak. Das Auswaschen und Glühen erfolgte wie beim vorigen Versuch. Die Analyse ergab diesmal 66,99% Nickel (0,1790 gr Substanz — 0,1526 gr Ni O), sodaß wir also hier eine Abweichung von 2,3% von der Theorie (64,66% Ni) haben.

Es ergibt sich somit, daß das Verdrängen des Wassers durch Alkohol und Aceton, besonders aber die möglichste Vermeidung des Wassers überhaupt (s. letzten Versuch), das Produkt wesentlich verbessern, was mit der oben ausgesprochenen Vermutung übereinstimmt. Daß jedoch auch im günstigsten Falle noch eine Abweichung von mehr als 2% von der Theorie vorliegt, mag seinen Grund in dem nicht ganz streng durchgeführten Ausschluß des Wassers bei der Fällung, verbunden mit der Hygroscopizität des Nickelsulfids haben.

Das nach der letzten Methode erhaltene Produkt ist ein bräunlichgraues, lockeres Pulver.

Versuch, Nickelnitrat zu entwässern.

Angeblich (s. Gmelin-Kraut V_1, p. 57) sollte man das wasserfreie Nitrat erhalten durch vorsichtiges Erhitzen des Hydrates, als einen gelben Körper. Ich erhitzte zunächst im Wasserbad auf ca. 90°, da der Literaturangabe zufolge schon bei 95° die Zersetzung beginnt. Tatsächlich konnte ich schon unterhalb 90° braune Dämpfe von Stickoxyden bemerken, vielleicht auch nur zurückführbar auf Angriff des Gummistopfens durch Entweichen von verunreinigender Salpetersäure. Der Zersetzungskolben war während der ganzen Operation evakuiert und mit einem Natronkalkrohr verbunden. Da das Wasser bei dieser Temperatur noch zum großen Teil zurückblieb, ging ich bis 100°, wobei nach mehrstündigem Erhitzen das Präparat einen weitern H_2O-verlust erlitten hatte und sich nun scheinbar nicht mehr weiter entwässerte. Das Produkt war dann ein sehr hygroscopisches, noch feucht aus-

sehendes Pulver. Wie Glühen einer Probe im Röhrchen bewies, enthielt es immer noch reichlich Wasser.

Ich erhitzte nun im Metallbad auf 150° Badtemperatur. Dabei ging wieder eine Portion Wasser heraus, und es begann, wenn auch nicht allzu reichlich, Entwicklung von Stickstoffdioxyd. Nach mehrstündigem Erhitzen ergab jedoch ein Glühversuch im Röhrchen immer noch die Anwesenheit von viel Wasser, obgleich das Produkt nunmehr ganz trocken und pulverig aussah.

Schließlich steigerte ich die Temperatur nochmals, und zwar auf über 200° Badtemperatur. Bei dieser Temperatur zersetzt sich aber das Salz schon beträchtlich; es entwich wieder Wasser und viel Stickstoffdioxyd. Nach ca. 2-stündigem Erhitzen (immer im Vacuum) hatte das Produkt eine gelbgrüne Farbe angenommen. Trotzdem es immer noch viel Wasser enthält, löst es sich jetzt nicht mehr völlig in Wasser auf, ein Beweis, daß sich schon reichlich ein (gelbes) basisches Salz gebildet hatte.

Es ergeben sich somit folgende Schlüsse:

1. Es ist nicht möglich, Nickelnitrat zu entwässern, ohne daß Zersetzung eintritt.

2. Das oben erwähnte (loc. cit.), durch Erhitzen erhaltene gelbe angebliche wasserfreie Nitrat muß ein basisches Salz gewesen sein.

Manganooxyd (*Mn O*).

(Gmelin-Kraut III_2, p. 233). Es entsteht durch Glühen von Mangandioxyd (oder eines andern Oxydes) im sauerstofffreien trocknen Wasserstoffstrom im Verbrennungsofen. Da es leicht oxydierbar ist, muß völlig im Wasserstoffstrom abgekühlt werden, ehe es an die Luft kommt. Es bildet eine schön dunkelgrüne Substanz.

Manganohydroxyd, kristallisiert (*Mn* $[OH]_2$).

(De Schulten, Comptes rendus 105, p. 1265). Man löst 300 gr Stangenkali in 50* ccm Wasser in einem Kolben auf, und kocht zum Verdrängen der Luft im Wasserstoffstrom aus. Nachdem die Lauge soweit abgekühlt ist, daß die hereinfallenden Tropfen nicht mehr zum Kochen kommen, wird mittels Tropftrichters eine frisch ausgekochte Lösung von 17 gr Manganchlorür [$Mn\,Cl_2 \cdot 4\,aqu$] zugetropft. Man erhitzt wieder, bis alles entstandene Hydroxyd sich in der bräunlichen

* Nicht 500; die Originalliteratur enthält hier einen Druckfehler.

Flüssigkeit gelöst hat, und läßt dann erkalten. Beim Auslaugen des Kuchens von Kali+Manganhydroxyd mit Wasser bleibt Manganhydroxyd ungelöst. Da letzteres, so lange die Reaktion alkalisch ist, sehr oxydabel ist, muß das Auslaugen und Auswaschen unter peinlichem Luftabschluß geschehen. Zu diesem Zweck verfuhr ich folgendermaßen. Das frisch ausgekochte Waschwasser wurde, immer im Wasserstoffstrom, durch den Tropftrichter in den Kolben gebracht, dann bis zur Lösung des Kuchens umgeschüttelt und zum Absetzen des Hydroxydes stehen gelassen. Die drüberstehende Flüssigkeit wurde in der Weise entfernt, daß das Gasableitungsrohr in dieselbe hineingesenkt wurde, während es andrerseits mit der Saugpumpe in Verbindung stand. Nach mehrmaligem Wiederholen dieser Operation ist das abfließende Wasser nicht mehr alkalisch. Die Reste von Wasser werden aus dem Präparat durch Aceton entfernt, und letzteres ist zum Schluß auf dem Wasserbad (immer noch im Wasserstoffstrom) leicht zu verjagen.

Das Präparat bildet rötliche, fast weiße Kristallschuppen, die, wenn frei von Alkali, gegen Luft nur wenig empfindlich sind. Nichtsdestoweniger habe ich es zum Aufbewahren eingeschmolzen.

Mangandioxyd, kristallisiert ($Mn\,O_2$).

(Beilstein u. Jawein, B. B. 12, p. 1530). Ein Manganosalz (ich nahm $Mn\,SO \cdot 4\,aqu$) wird in Salpetersäure vom spez. Gew. 1,35 gelöst, zum Kochen erhitzt, und in der Siedehitze allmählich Kaliumchlorat in kleinen Portionen zugesetzt, wobei alles Mangan als Dioxyd ausfällt. Man wäscht mit Wasser durch Dekantation und trocknet bei 100°. Schwarzes Kristallpulver, in welchem mit bloßem Auge glitzernde Kristallflächen zu erkennen sind.

Mangandioxydhydrat ($Mn\,O\,(OH)_2$).

(Gmelin-Kraut III_2, p. 254 [Volhard]). 10 gr Manganosulfat werden in 500 ccm Wasser + 100 ccm 30%ige Salpetersäure gelöst, und bei Siedehitze Permanganatlösung zugetropft. Nach 1-stündigem Stehen auf dem Wasserbad mit etwas überschüssiger Permanganat wäscht man mit salpetersäurehaltigem Wasser aus und trocknet an der Luft.

Baryummanganat ($Ba\,Mn\,O_4$).

Eine Lösung von Kaliumpermanganat wurde mit überschüssigem Barytwasser versetzt und in der Kälte vorsichtig unter stetem Um-

schütteln solange verdünntes Wasserstoffperoxyd zugegossen, bis die Flüssigkeit nur noch schwache Permanganatfarbe zeigte. Der größte Teil des Mangan war dann als sehr dunkler Niederschlag von Baryummanganat ausgefallen. Es wurde durch mehrmalige Dekantation mit Wasser ausgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Trocken bildete das Präparat ein schwarzgrünes Pulver.

Wie die Analyse ergab, enthielt der Körper zu wenig Baryum, was auf eine Verunreinigung durch Baryummanganit schließen läßt. Da jedoch keine einwandfreie Methode zur Reindarstellung des Baryummanganats sich auffinden ließ, kann obige Darstellungsweise immerhin empfohlen werden. Ich erhielt:

0,3260 gr Substanz — 0,1829 gr $Mn_2 P_2 O_7$ Mn = 21,73 %
0,3260 gr „ — 0,2694 gr $Ba SO_4$ Ba = 48,64 %
Theorie: Ba = 53,51 %, Mn = 21,49 %

Saures Manganisulfat ($Mn_2 [SO_4]_3 + H_2 SO_4 + 4\ aqu$).

(Francke, Journal f. prakt. Chem. 36, p. 457). Da es fast unmöglich ist, das wasserfreie Sulfat rein zu erhalten (loc. cit.), beschränkte ich mich auf die Darstellung des oben genannten sauren Salzes. 8 gr Kaliumpermanganat wurden gepulvert und unter Umschütteln in konzentrierte Schwefelsäure eingetragen, wobei eine tiefdunkelgrüne Lösung resultierte. Dann wurde auf dem Wasserbade erwärmt, wobei bei 70° lebhafte Sauerstoffentwicklung und Ozongeruch auftrat. Erst nach etwa 2-stündigem Erwärmen auf etwa 85° wurde die Sauerstoffentwicklung träge, und es begann sich ein braunvioletter Körper abzusetzen. Nach dem Erkalten wurde die überstehende, braungrüne Flüssigkeit vom Kristallbrei abgegossen und letzterer, zum Entfernen der überschüssigen Schwefelsäure, in absoluten Alkohol eingetragen. Nach mehrmaligem Auswaschen mit Alkohol wurde dieser durch Äther verdrängt, schließlich abgesaugt und im Schwefelsäure-Exsiccator getrocknet. Das Präparat bildet ein aus feinen Kristallen bestehendes, braunviolettes Pulver.

Manganimetaphosphat, anhydr. ($Mn [PO_3]_3$).

(Auger, C. rend. 133, p. 96). Man verrührt 20 gr Phosphorpentoxyd mit 10 gr Mangandioxydhydrat. Durch Anziehung von Wasser aus der Luft entsteht hierbei allmählich eine schwarzbraune Paste. Diese wird in eine Porzellanschale gebracht und erhitzt, bis die Masse fest geworden ist. Hierbei nimmt sie eine intensiv violette Färbung an. Man verreibt in einem Mörser mit Wasser und wäscht durch Dekantation. Das Präparat bildete ein prächtig purpurfarbiges Pulver.

Manganometaphosphat, anhydr. ($Mn\,[PO_3]_2$).

(Maddrell, Ann. 61, p. 55). Eine Lösung von 30 gr Mangansulfat ($Mn\,SO_4 \cdot 4$ aqu) wird mit verdünnter überschüssiger Phosphorsäure (aus 40 cm^3 konzentrierter Lösung) gemengt, eingedampft und allmählich auf 350° erhitzt. Dabei löst sich der anfangs entstehende Kristallbrei wieder klar auf, und es entweichen reichlich Dämpfe von Schwefeltrioxyd. Man setzt das Erhitzen fort, bis ungefähr alle überschüssige Schwefelsäure verjagt ist, und weicht die zurückbleibende, schwach violette, etwas zähe Masse in Wasser auf. Man erhält so das wasserfreie Metaphosphat, das in Wasser unlöslich ist, als schweres, schwach rosa gefärbtes Pulver, das durch Dekantation mit Wasser leicht zu waschen ist.

Manganofluorid, anhydr. ($Mn\,Fl_2$).

(Moissan, C. rend. 130, p. 1159). Man trägt in verdünnte kalte Flußsäure allmählich (um Erwärmung zu vermeiden) Mangankarbonat ein, wobei eine klare, rosa gefärbte Lösung erhalten wird, die aber bei größer werdenden Konzentration schwach rosa gefärbtes Fluorid ausfallen läßt. Die Fällung wird vollständiger durch kurzes Kochen (langes Sieden begünstigt die Bildung von Oxyfluorid). Man reinigt die Fällung durch Dekantation und Auswaschen mit *wenig* Wasser, da in viel Wasser Lösung eintritt. Der Rückstand wird trocken gedampft und, zur Vertreibung der Reste von Flußsäure, im Trockenschrank bei 130° getrocknet. Weißes, schwach rosa gefärbtes Pulver.

Manganosulfid, anhydr. ($Mn\,S$).

Es entsteht durch Entwässern des wasserhaltigen Sulfides im Wasserstoffstrom beim Glühen.

Cuprioxydhydrat, kristallisiert.

(Böttcher, Jahresberichte 11, p. 198). Kupfersulfatlösung wird bei Siedehitze mit Ammoniaklösung versetzt, bis der Niederschlag eben blaue Nuance anzunehmen beginnt. Das entstandene basische Sulfat erscheint nach dem Auswaschen als grünes Kristallpulver. Letzteres wird nunmehr bei Zimmertemperatur mit starker Kalilauge übergossen, wobei es, unter Übergang in Hydroxyd, bald blaue Farbe annimmt. Nach dem Auswaschen und Trocknen im Exsiccator bildet es ein schön himmelblaues Pulver, das die Kristallform des ursprünglichen basischen Salzes offenbar beibehalten hat.

VITA.

Verfasser vorliegender Arbeit wurde am 27. Juni 1890 zu Straßburg i. Els. geboren. Herbst 1896 trat er in die Nona des protestantischen Gymnasiums zu Straßburg ein, und verließ die Anstalt Sommer 1908 mit dem Zeugnis der Reife. Im Herbst des gleichen Jahres bezog er die Kaiser-Wilhelms-Universität Straßburg, wo er neben seinem Hauptfache, der Chemie, hauptsächlich noch Physik und Botanik studierte. Die vorliegende Arbeit wurde Ostern 1912 begonnen und Herbst 1913 zu Ende geführt.